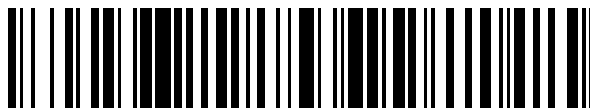


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 980**

21 Número de solicitud: 201890053

51 Int. Cl.:

**A01N 25/18**

(2006.01)

12

## SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**19.02.2017**

30 Prioridad:

**19.02.2016 US 62/297,782**

**11.03.2016 US 62/307,357**

**27.04.2016 US 62/328,556**

**19.05.2016 US 62/338,709**

**09.06.2016 US 62/347,914**

**21.06.2016 US 62/353,016**

**26.07.2016 US 62/367,093**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**08.05.2019**

71 Solicitantes:

**HAZEL TECHNOLOGIES, INC (100.0%)  
3440 S. Dearborn St. STE 112S  
Chicago US**

72 Inventor/es:

**PRESLAR, Adam Truett y  
MOUAT, Aidan**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

54 Título: **Composiciones para la liberación controlada de ingredientes activos y métodos de preparación de las mismas**

57 Resumen:

Composiciones para la liberación controlada de ingredientes activos y métodos de preparación de las mismas.

Con carácter general, se proporcionan para la liberación controlada de ingredientes activos y métodos de preparación de las mismas. En algunas realizaciones, la composición comprende un ingrediente activo y un material de suministro. En algunas realizaciones, la composición comprende un ingrediente activo volátil o gaseoso útil para aplicaciones en al menos uno de entre agricultura, control de plagas, control de olores y conservación de alimentos. En algunas realizaciones, el ingrediente activo es un ciclopropeno. En algunas realizaciones, el ingrediente activo es un aceite esencial, un terpeno o un terpenoide. En algunas realizaciones, el material de suministro es un material de carbono o un material de silicato.

ES 2 711 980 A2

## DESCRIPCIÓN

Composiciones para la liberación controlada de ingredientes activos y métodos de preparación de las mismas

5

### **Solicitudes relacionadas**

La presente solicitud reivindica prioridad según 35 U.S.C. §119(e) de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No.: 62/297,782, presentada el 19 de febrero de 2016, titulada "Compositions and Methods for Controlled Release of Active Ingredients", la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No.: 62/307,357, presentada el 11 de marzo de 2016, titulada "Compositions and Methods for Controlled Release of Active Ingredients," la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No.: 62/328,556, presentada el 27 de abril de 2016, titulada "Compositions and Methods for Controlled Release of Active Ingredients," la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No.: 62/338,709, presentada el 19 de mayo de 2016, titulada "Compositions and Methods for Controlled Release of Active Ingredients," la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No.: 62/347,914, presentada el 9 de junio de 2016, titulada "Carbon Based Compositions for Controlled Release of Active Ingredients and Methods of Making Same," la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No.: 62/353,016, presentada el 21 de junio de 2016, titulada "Carbon Based Compositions for Controlled Release of Active Ingredients and Methods of Making Same," la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No.: 62/367,093, presentada el 26 de julio de 2016, titulada "Compositions and Methods for Controlled Release of Active Ingredients", cada una de las cuales se incorpora en este documento como referencia en su totalidad.

### **Campo de la invención**

Con carácter general, se proporcionan composiciones para la liberación controlada de ingredientes activos y métodos de preparación de las mismas.

### **Antecedentes**

Producir desechos a lo largo de la cadena de suministro disminuye la productividad agrícola y reduce la disponibilidad de fuentes de alimentos nutritivos. Los productos envejecen y

eventualmente se echan a perder debido, por ejemplo, a uno o más factores de entre la hormona vegetal etileno, bacterias, microbios, hongos y otros patógenos. Los ingredientes activos volátiles o gaseosos que incluyen, pero no se limitan a, ciclopropanos, aceites esenciales, terpenos y terpenoides se pueden usar para controlar que los productos se echen a perder, pero su volatilidad inherente en la fase de gas y vapor limita su utilidad. De acuerdo con lo anterior, se necesitan una composición y métodos mejorados.

### Sumario de la invención

10 Con carácter general, se proporcionan composiciones para la liberación controlada de ingredientes activos y métodos de preparación de las mismas.

En algunas realizaciones, se proporciona una composición que comprende un material de suministro seleccionado del grupo que consiste en materiales de carbono y materiales de silicato; y un ingrediente activo volátil o gaseoso útil para aplicaciones en al menos uno de entre agricultura, control de plagas, control de olores y conservación de alimentos presente en la composición a un 0,01% en peso respecto al peso total de la composición, en el que la composición está configurada para controlar la liberación del ingrediente activo volátil o gaseoso.

20

En algunas realizaciones, se proporciona una composición que comprende un material de suministro seleccionado del grupo que consiste en materiales de carbono y materiales de silicato; y un ciclopropano presente en la composición en al menos aproximadamente 0,05% en peso respecto al peso total de la composición.

25

En algunas realizaciones, se proporciona una composición que comprende un material de suministro de silicato; y un ciclopropano presente en la composición en al menos aproximadamente 0,01% en peso respecto al peso total de la composición.

30 En algunas realizaciones, se proporciona una composición que comprende un material de suministro seleccionado del grupo que consiste en materiales de carbono y materiales de silicato; y un ciclopropano, en el que la composición está configurada para controlar la liberación del ciclopropano.

35 En algunas realizaciones, se proporciona una composición que comprende un

ciclopropeno, en la que la composición controla la liberación del ciclopropeno a una velocidad de liberación de al menos 0,0005  $\mu\text{L/g}$  de composición/h a las 22 h.

En algunas realizaciones, se proporciona una composición que comprende un  
5 ciclopropeno, en la que una velocidad de liberación del ciclopropeno de la composición a las 22 h es al menos el 0,1% de la velocidad de liberación a 1 hora.

En algunas realizaciones, se proporciona una composición que comprende un material de silicato que comprende un área superficial mayor que aproximadamente 1  $\text{m}^2/\text{g}$ ; y al menos  
10 un ingrediente activo seleccionado del grupo que consiste en aceites esenciales, terpenos, terpenoides, carvona, timol, hexanal, carvacrol, aceite de orégano y aceite de tomillo, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, se proporciona un método que comprende exponer una  
15 composición como se describe en este documento a productos.

En algunas realizaciones, se proporciona un método de liberación controlada de un ciclopropeno que comprende exponer el producto a una composición o matriz que comprende un ciclopropeno asociado con un material de suministro, en el que el material  
20 de suministro se selecciona del grupo que consiste en un material a base de carbono y un material de silicato, y en el que la composición comprende entre aproximadamente 0,01 - 30% en peso de ciclopropeno respecto al peso total de la composición.

En algunas realizaciones, se proporciona un método de preparación de una composición  
25 como se describe en este documento, en el que el método comprende modificar al menos uno de entre hidrofobicidad, hidrofiliidad, potencial químico, potencial zeta, acidez, basicidad, funcionalización de superficie y densidad superficial de grupo funcional de un material de carbono para hacer un material de suministro y asociar el al menos un ingrediente activo con el material de suministro.

30

### **Breve descripción de los dibujos**

Estos y otros objetos y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto al leer la descripción detallada y al referirse a realizaciones específicas de la misma que se ilustran  
35 en los dibujos adjuntos. Entendiendo que estos dibujos representan sólo realizaciones

típicas de la invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitantes de su alcance, las realizaciones de ejemplo de la invención se describirán y explicarán con especificidad y detalle adicionales mediante el uso de los dibujos adjuntos en los que:

- 5 La figura 1 es una sección transversal de un material de suministro según una realización no limitante.

La figura 2 es una sección transversal de una composición según una realización no limitante.

10

La figura 3 es una vista en perspectiva de un material de suministro según una realización no limitante.

15

La figura 4 es una ilustración esquemática de un agente complejante según una realización no limitante.

La figura 5 es una ilustración esquemática de un agente complejante según una realización no limitante.

20

La figura 6 es una vista en perspectiva dentro de un poro de una composición según una realización no limitante.

La figura 7 es una fotografía de resultados de ejemplo de una prueba con plátano usando una composición de una realización no limitante.

25

La figura 8 es una fotografía de resultados de ejemplo de un ensayo sobre patógenos de fresa usando una composición de una realización no limitante.

30

La figura 9 es otra fotografía de resultados de ejemplo de la figura 8 del ensayo sobre patógenos de fresa usando una composición de una realización no limitante.

### **Descripción detallada**

En la siguiente descripción y las figuras adjuntas, las mismas referencias numéricas se refieren a elementos similares a lo largo de las figuras y el texto. Adicionalmente, en aras

de la simplicidad y la claridad, a fin de no sobrecargar indebidamente las figuras con varios números de referencia, solo se han proporcionado ciertas cifras con números de referencia, y los componentes y características de la invención ilustradas en otras figuras pueden deducirse fácilmente a partir de ellas. Las realizaciones, configuraciones geométricas, y/o dimensiones mostradas en las figuras son preferidas solo para fines de ilustración. Diversas características, aspectos y ventajas de las realizaciones serán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Las composiciones, el uso de composiciones y los métodos de preparación de tales composiciones, para el suministro de liberación o liberación controlada de ingredientes activos se proporcionan generalmente. En algunas realizaciones, se proporciona una composición que comprende un material de suministro y al menos un ingrediente activo. La composición se puede configurar para controlar la liberación del ingrediente activo. El ingrediente activo puede ser útil para aplicaciones en al menos uno de agricultura, control de plagas, control de olores y conservación de alimentos. En algunas realizaciones, el ingrediente activo es un ingrediente activo volátil o gaseoso. Detalles adicionales con respecto a cada uno de los componentes de la composición y los métodos relacionados se describirán ahora en detalle.

Un "ingrediente activo" como se usa en este documento generalmente se refiere a una función química, biológica u otra función que ayuda directamente a lograr un objetivo de rendimiento deseado. En algunas realizaciones, el ingrediente activo tiene suficiente volatilidad para estar presente en concentraciones detectables (por ejemplo,  $\geq 1$  ppb) en la atmósfera que rodea la composición (por ejemplo, la composición que comprende el ingrediente activo y un material de suministro) durante (y a menudo después) la liberación del ingrediente activo de la composición. En algunas realizaciones, las composiciones, el uso de composiciones y los métodos de preparación de composiciones como se describen en este documento se refieren a la liberación o suministro de liberación controlada de ingredientes activos en fase de vapor o en fase gaseosa a partir de un material de suministro. Un "ingrediente activo en fase de vapor" o "ingrediente activo en fase gaseosa" es un ingrediente activo que está en la fase de vapor o en la fase gaseosa, respectivamente, en las condiciones deseadas (por ejemplo, temperatura ambiente (aproximadamente 23°C - 25°C) y presión atmosférica).

En algunas realizaciones, un ingrediente activo puede extender la vida útil de un producto

agrícola, y mejorar la calidad general del producto agrícola, y/o puede proporcionar control sobre la madurez del producto. Los ejemplos de ingredientes activos incluyen, pero no se limitan a: inhibidores de etileno para la mejora de la calidad y la vida útil en el producto; compuestos estimulantes de la producción de etileno para controlar la madurez del  
5 producto; inhibidores de la fosfolipasa-D para mejorar la vida útil y la calidad de los productos posteriores a la cosecha; aceites esenciales (por ejemplo, naturales o sintéticos) y otros compuestos que pueden tener aplicaciones antibacterianas, antivirales, antifúngicas o plaguicidas para la resistencia a patógenos y plagas en, por ejemplo, productos post-cosecha, animales o humanos; antioxidantes para mejorar la vida útil, el  
10 olor y el color de, por ejemplo, productos cárnicos envasados después de la matanza; antioxidantes para mejorar la retención del color en, por ejemplo, frutas cortadas, verduras y otros productos agrícolas; antioxidantes con beneficios potenciales para la salud de objetivos biológicos, por ejemplo, mascotas y humanos; perfumes, fragancias, mejorando el olor o reduciendo el olor de, por ejemplo, espacios, animales o humanos. Los  
15 ingredientes activos pueden incluir composiciones naturales, composiciones sintéticas o una combinación de ambos.

En algunas realizaciones, la composición puede comprender un único ingrediente activo. En otras realizaciones, la composición puede comprender más de un ingrediente activo, por ejemplo, dos ingredientes activos, tres ingredientes activos, cuatro ingredientes activos,  
20 o más. La composición puede comprender cualquier cantidad apropiada del ingrediente activo. En algunos casos, el ingrediente activo está presente en la composición en al menos aproximadamente 0,01% en peso, al menos aproximadamente 0,1% en peso, al menos aproximadamente 0,5% en peso, al menos aproximadamente 1% en peso, al menos  
25 aproximadamente 1,5% en peso, al menos aproximadamente 2% en peso, al menos aproximadamente 3% en peso, al menos aproximadamente 4% en peso, al menos aproximadamente 5% en peso, al menos aproximadamente 6% en peso, al menos aproximadamente 7% en peso, al menos aproximadamente 8% en peso, al menos aproximadamente 9% en peso, al menos aproximadamente 10% en peso, o más, respecto  
30 al peso total de la composición (por ejemplo, la composición que comprende el material de suministro y el ingrediente activo). En otras palabras, en realizaciones no limitantes, la composición comprende ingrediente activo en un porcentaje en peso de al menos aproximadamente 0,01% en peso, al menos aproximadamente 0,05% en peso, al menos aproximadamente 0,1% en peso, al menos aproximadamente 0,5% en peso, al menos  
35 aproximadamente 1% en peso, al menos aproximadamente 1,5% en peso, al menos

aproximadamente 2% en peso, al menos aproximadamente 3% en peso, al menos aproximadamente 4% en peso, al menos aproximadamente 5% en peso, al menos aproximadamente 6% en peso, al menos aproximadamente 7% en peso, al menos aproximadamente 8% en peso, al menos aproximadamente 9% en peso, al menos

5 aproximadamente 10% en peso, o más, del peso total de la composición (por ejemplo, la composición que comprende el material de suministro y el ingrediente activo). En algunas realizaciones, el ingrediente activo está presente en la composición entre aproximadamente 0,01% en peso y aproximadamente 30% en peso, entre aproximadamente 0,05% en peso y aproximadamente 30% en peso, entre

10 aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 30% en peso, entre aproximadamente 0,5% en peso y aproximadamente 30% en peso, entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 30% en peso, entre aproximadamente 1,5% en peso y aproximadamente 30% en peso, entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 30% en peso, o entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente

15 30% en peso, entre aproximadamente 0,01% en peso y aproximadamente 15% en peso, entre aproximadamente 0,01% en peso y aproximadamente 10% en peso, entre aproximadamente 0,01% en peso y aproximadamente 5% en peso, entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 10% en peso, entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 5% en peso, entre aproximadamente

20 1% en peso y aproximadamente 5% en peso, entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 10% en peso, entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 15% en peso, entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 10% en peso, entre aproximadamente 2% y aproximadamente 7% en peso, entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 10% en peso respecto al peso total de la composición (por

25 ejemplo, la composición que comprende el material de suministro y el ingrediente activo).

Las composiciones descritas en este documento también pueden denominarse matrices (o una matriz). En una realización, una matriz comprende un material de suministro y un ingrediente activo. En una realización, una matriz comprende un material de suministro y

30 un ingrediente activo, el ingrediente activo contenido dentro del material de suministro. En una realización no limitante ilustrada por la figura 2, una matriz puede ser una composición que comprende un ingrediente activo 20 y un material de suministro 100. En una realización, la matriz está configurada para la liberación controlada de un ingrediente activo. En una realización, el ingrediente activo está en fase de vapor o fase gaseosa.

En algunas realizaciones, las características de liberación de un ingrediente activo de una composición se pueden evaluar midiendo la liberación de un ingrediente activo de la composición a lo largo del tiempo comenzando en una hora cero. En una realización no limitante, "hora cero" se define como el instante en que una matriz se expone a una

5 condición de no equilibrio. Se produce una condición de no equilibrio a todas las temperaturas y presiones a las que el ingrediente activo tiene presión de vapor. En un ejemplo no limitante, la exposición de una matriz que contiene un ingrediente activo a una atmósfera que contiene cero (0) ppm de ese ingrediente activo desencadenará la liberación del ingrediente activo hasta que se alcance una concentración de equilibrio de ese

10 ingrediente activo entre la composición y la atmósfera. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene cero (0) ppm de ese ingrediente activo. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que

15 contiene aproximadamente una (1) ppb o menos del ingrediente activo. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene aproximadamente una (1) ppm o menos del ingrediente activo. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que

20 comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene aproximadamente diez (10) ppm o menos del ingrediente activo. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene aproximadamente cincuenta (50) ppm o menos del ingrediente activo. En una realización

25 no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene aproximadamente cien (100) ppm o menos del ingrediente activo. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene

30 aproximadamente mil (1000) ppm o menos del ingrediente activo. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene aproximadamente diez mil (10,000) ppm o menos del ingrediente activo. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que

35 comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene

- aproximadamente una (1) ppb – diez (10) ppm. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene aproximadamente una (1) ppb – cien (100) ppm. En una realización no limitante, se produce una condición de no equilibrio cuando
- 5 una composición que comprende un ingrediente activo se expone a una atmósfera que contiene aproximadamente una (1) ppb - mil (1000) ppm. En una realización no limitante, se libera un ingrediente activo a partir de las matrices descritas en este documento a todas las temperaturas desde 0 °C – 40 °C a presión atmosférica.
- 10 Los ejemplos no limitantes de "hora cero" (por ejemplo, cuando una matriz está expuesta a una condición de no equilibrio) incluyen: inmediatamente después de que el material de la matriz se haya cargado con el ingrediente activo y expuesto a una condición de no equilibrio, inmediatamente después de que el material de la matriz ha sido removido de una temperatura baja (por ejemplo -4 °C o menos) y transferido a una temperatura más
- 15 alta (tal como la temperatura ambiente) y una condición de no equilibrio, inmediatamente después de que el material de la matriz ha sido removido de una temperatura muy baja (por ejemplo -20 °C o menos) y transferido a una temperatura más alta (tal como la temperatura ambiente) y una condición de no equilibrio, inmediatamente después de que el material de la matriz se incorpore, selle o empaque en una estructura o factor de forma
- 20 y se expone a una condición de no equilibrio, inmediatamente después de que la estructura o el factor de forma que contiene la matriz se elimina de un embalaje exterior adicional y se expone a una condición de no equilibrio, inmediatamente después de que el material de matriz se ha eliminado de un recipiente herméticamente sellado o impermeable a los gases y expuesto a una condición de no equilibrio, inmediatamente después de que el material
- 25 de la matriz se expone a la producción en una condición de no equilibrio.

Los parámetros de liberación controlada de las matrices descritas en este documento, a menos que se indique lo contrario, se informan en relación con 1) la cantidad de ingrediente activo (por ejemplo, como un volumen o masa) liberada por gramo de matriz por unidad de

30 tiempo, y/o 2) el porcentaje de la velocidad de liberación en comparación con la velocidad de liberación en un punto de tiempo particular (por ejemplo, una hora (1)). Los parámetros de liberación de control establecidos a continuación para las matrices descritas en este documento son, a menos que se establezca lo contrario, dados para las condiciones de exposición de la matriz en la "hora cero" a una condición de no equilibrio. Ejemplo de

35 condiciones de no equilibrio para los parámetros de liberación controlada son la exposición

- de la matriz a la temperatura ambiente (aproximadamente 23-25 °C) y la presión atmosférica, sin detectar ningún ingrediente activo en la atmósfera antes del comienzo del ensayo de liberación. Se debe entender que, durante toda la duración del ensayo de liberación, la temperatura y la presión atmosférica alrededor del material de la matriz se han mantenido sustancialmente constantes. Se debe entender además que la concentración atmosférica del ingrediente activo puede variar a lo largo de la duración del ensayo de liberación a medida que el ingrediente activo se libera de la matriz a la atmósfera circundante.
- 10 En algunas realizaciones, la liberación controlada se puede cuantificar como una velocidad, que se puede informar como una cantidad de ingrediente activo (por ejemplo, como un volumen o masa) liberado por gramo de matriz por unidad de tiempo. Equivalente a la cantidad de ingrediente activo (por ejemplo, como un volumen o masa) liberado por gramo de matriz por unidad de tiempo es la cantidad de ingrediente activo (por ejemplo, como un volumen o masa) liberada por gramo de composición (por ejemplo, la composición que comprende un material de suministro y el ingrediente activo) por unidad de tiempo. En una realización no limitante, la velocidad de liberación se informa por hora. La velocidad de liberación del ingrediente activo por gramo de composición por hora se puede determinar para una hora particular (por ejemplo, hora 22) midiendo la cantidad de ingrediente activo liberado de la composición durante un período de tiempo (por ejemplo, sesenta (60) minutos) inmediatamente que precede a la hora particular (por ejemplo, la hora 22) a la que se informa la velocidad. Por ejemplo, la velocidad de liberación por hora reportada para las 22 h se puede calcular en base a la cantidad (por ejemplo, como volumen o masa) de ingrediente activo liberado de una composición (por ejemplo, que comprende un material de suministro y el ingrediente activo) durante los sesenta (60) minutos que comienza en la hora 21 y termina en la hora 22. La cantidad de ingrediente activo liberado de la composición (por ejemplo, calculado como un volumen o una masa de ingrediente activo liberado durante ese período de sesenta (60) minutos) luego se divide por la masa total de la composición (por ejemplo, medida en gramos inmediatamente antes de la hora cero del ensayo de liberación) para llegar a una velocidad de liberación como una cantidad de ingrediente activo liberado por gramo de matriz por hora.

Un ejemplo no limitante de cómo medir la velocidad de liberación de un ingrediente activo a partir de una composición (por ejemplo, la composición que comprende un material de suministro y el ingrediente activo) a la hora 1 es el siguiente. La masa de la composición

que se va a estudiar se mide (por ejemplo, en gramos). El estudio de liberación comienza en la hora cero cuando la matriz está expuesta a una condición de no equilibrio, como se discutió anteriormente. El ingrediente activo liberado de la composición durante los sesenta (60) minutos posteriores se recoge (por ejemplo, en un vial sellado) y se toma la muestra (por ejemplo, usando metodologías de espacio de cabeza convencionales) a la hora 1, que ocurre sesenta (60) minutos después de la hora cero. La muestra del ingrediente activo recogido se mide luego (por ejemplo, usando un cromatógrafo de gases (GC)). La cantidad (por ejemplo, como un volumen o masa) de ingrediente activo liberado según se calcula a partir de la medición de GC se divide luego por la masa total de la composición (por ejemplo, en gramos) como se midió inicialmente. La cifra numérica resultante es la cantidad (por ejemplo, como un volumen o masa) de ingrediente activo liberado por gramo de matriz por hora a 1 hora. Un ejemplo no limitante de cómo medir la velocidad de liberación de un ingrediente activo de la misma composición (por ejemplo, durante la misma prueba de liberación) a las 22 h es como sigue. Después de que el ingrediente activo recolectado durante los sesenta (60) minutos que comienzan en la hora cero y que termina a la hora 1 se toma la muestra a 1 hora, el vial se deja abierto para permitir que escape el ingrediente activo. A los sesenta (60) minutos antes del siguiente tiempo de muestra (por ejemplo, la hora 22 en este caso), el vial vuelve a sellarse para permitir que el ingrediente activo se acumule durante una hora. En otras palabras, el vial se sella a la hora 21 en anticipación de una muestra de medición que se tomará a las 22 h. El ingrediente activo liberado de la composición durante los sesenta (60) minutos desde la hora 21 a las 22 h se recoge y se toma la muestra rápidamente (por ejemplo, usando metodologías de espacio de cabeza convencionales) a las 22 h. La muestra del ingrediente activo recolectado se mide entonces usando análisis de GC. La cantidad (por ejemplo, como volumen o masa) de ingrediente activo liberado según se calcula a partir de la medición de GC se divide entonces por la masa de la composición medida inicialmente (por ejemplo, la misma masa de matriz utilizada en el cálculo para la hora 1). La cifra numérica resultante es la cantidad (por ejemplo, como un volumen o masa) de ingrediente activo liberado por gramo de matriz por hora a las 22 h.

30

Los expertos en el arte conocerán las metodologías de espacio de cabeza convencionales que usan, por ejemplo, cromatografía de gases (GC). Un ejemplo no limitante de un método que usa análisis de espacio de cabeza para medir la liberación controlada de un ingrediente activo se proporciona de la siguiente manera. Se puede colocar una muestra de la matriz que comprende el ingrediente activo en un vial para el análisis (por ejemplo, a la hora cero),

35

y el vial se puede sellar. La velocidad de liberación se puede calibrar en función del número de horas que se permite que el ingrediente activo se acumule en el vial mientras el vial está sellado. Durante un período de tiempo (por ejemplo, una (1) hora) antes de cada punto de tiempo de muestreo, se puede permitir que el ingrediente activo de fase vapor/gas se acumule en el vial. En todos los demás momentos, el vial puede dejarse abierto para permitir que escape el ingrediente activo. Hacerlo puede reducir y/o eliminar cualquier efecto de la adsorción de equilibrio. Dependiendo del tiempo durante el cual se permite que el ingrediente activo se acumule mientras el vial está sellado, la velocidad de liberación en un punto de tiempo dado se puede calcular muestreando el espacio de cabeza del vial e inyectando un volumen de muestra (por ejemplo, 100 µL a 300 µL) en un GC según métodos conocidos para los expertos en el arte. El área del pico GC se puede calibrar por comparación con un estándar interno. Por ejemplo, para calcular la liberación controlada de 1-metilciclopropeno (1-MCP) a partir de una matriz, el área del pico GC se puede calibrar contra cantidades conocidas de 1-MCP liberado de ETHYLBLOC™ (FLORALIFE®; Walterboro, South Carolina). 1-MCP en forma de ETHYLBLOC™ se puede obtener como un 0,14% en peso de polvo sólido. En una realización no limitante, la liberación de un ingrediente activo de aceite esencial se puede calcular basándose en el muestreo del espacio de cabeza de su (s) terpeno (s) componente (s) durante una prueba de liberación.

Como se discutió anteriormente, la liberación controlada se puede cuantificar como velocidad, que se puede informar como una cantidad de ingrediente activo (como un volumen o masa, por ejemplo) liberado por gramo de matriz por hora (µL de ingrediente activo/g de matriz/hora). Equivalente a esa velocidad es la cantidad de ingrediente activo (por ejemplo, como un volumen o masa) liberada por gramo de composición (por ejemplo, la composición que comprende un material de suministro y el ingrediente activo) por hora. En algunas realizaciones, la velocidad que se informa es la cantidad (por ejemplo, como un volumen o masa) de ingrediente activo liberado por gramo de matriz durante la hora (por ejemplo, sesenta (60) minutos) que conduce al punto de tiempo de la muestra. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 22 h es al menos aproximadamente 0,0005 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 22 h es al menos aproximadamente 0,001 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 22 h es al menos aproximadamente 0,1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 22 h es al menos aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo

[illegible]

del ingrediente activo a las 24 horas está entre aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 25  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 24 horas está entre aproximadamente 3  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 35  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 24 horas está entre aproximadamente 5  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 35  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas es mayor que cero  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas es al menos aproximadamente 0,01  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas es al menos aproximadamente 0,1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas al menos aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas al menos aproximadamente 5  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas al menos aproximadamente 10  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas al menos aproximadamente 20  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas al menos aproximadamente 25  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas al menos aproximadamente 30  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas está entre aproximadamente 0,1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 4  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas está entre aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 5  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas está entre aproximadamente 0,01  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 30  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas está entre aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 30  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es mayor que cero  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos aproximadamente 0,01  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos aproximadamente 0,1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos aproximadamente

[illegible]

matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 120 horas es al menos aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 120 horas está entre aproximadamente 0,01  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la

5 velocidad de liberación del ingrediente activo a las 120 horas está entre aproximadamente 0,1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas es mayor que cero  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 120 horas es mayor que cero  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de

10 liberación del ingrediente activo a las 168 horas es al menos aproximadamente 0,01  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 168 horas es al menos aproximadamente 0,1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 168 horas es al menos aproximadamente 0,5  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación

15 del ingrediente activo a las 168 horas es al menos aproximadamente 2  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 168 horas es al menos aproximadamente 5  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 168 horas es al menos aproximadamente 10  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a

20 las 168 horas está entre aproximadamente 0,01  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 0,5  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 168 horas está entre aproximadamente 0,01  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 3  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 168 horas está entre aproximadamente 0,01  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 5

25  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 168 horas está entre aproximadamente 0,5  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 13  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h.. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas es mayor que cero  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas es al menos aproximadamente 0,01

30  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas es al menos aproximadamente 0,1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas es al menos aproximadamente 1  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas es al menos aproximadamente 1,5  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h.

35 En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas

está entre aproximadamente 0,01 µL/g de matriz/h y aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas está entre aproximadamente 0,1 µL/g de matriz/h y aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 240 horas

5 está entre aproximadamente 0,1 µL/g de matriz/h y aproximadamente 1,5 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 336 horas es mayor que cero µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 336 horas es al menos aproximadamente 0,01 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 336 horas

10 es al menos aproximadamente 0,1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 336 horas es al menos aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 336 horas está entre aproximadamente 0,01 µL/g de matriz/h y aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo

15 a las 336 horas está entre aproximadamente 0,1 µL/g de matriz/h y aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 1 hora y 216 horas es al menos aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 120 horas es al menos aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas

20 realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 120 horas es al menos aproximadamente 2 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 96 horas es al menos aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 96 horas es al menos

25 aproximadamente 2 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 72 horas es al menos aproximadamente 1 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 72 horas es al menos aproximadamente 4 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo

30 sostenida entre 22 horas y 72 horas es al menos aproximadamente 10 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 72 horas es al menos aproximadamente 15 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 168 horas es al menos aproximadamente 5 µL/g de matriz/h. En algunas realizaciones, la

35 velocidad de liberación del ingrediente activo sostenida entre 22 horas y 168 horas es al

menos aproximadamente 10  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo entre 22 horas y 120 horas se sostiene dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, una velocidad de liberación del ingrediente activo entre 22 horas y 120 horas se sostiene  
5 dentro del intervalo de aproximadamente 1 y aproximadamente 15  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, las velocidades de liberación discutidas anteriormente ocurren a temperatura ambiente (aproximadamente 23-25 °C) y a presión atmosférica. En algunas realizaciones, las velocidades de liberación anteriores se refieren a la liberación de ingredientes activos inhibidores de etileno, por ejemplo, ciclopropanos a partir de una  
10 matriz. En una realización no limitante, los parámetros de liberación controlada anteriores se refieren a la liberación de al menos uno de un aceite esencial, un hexanal, un terpeno y un terpenoide de una matriz.

La liberación controlada alternativamente se puede cuantificar como porcentaje de la  
15 velocidad de liberación en comparación con la velocidad de liberación a una hora (1), por ejemplo. En una realización no limitante, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 22 h es al menos 0,1% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 22 h es al menos 1% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente  
20 activo a las 22 h al menos 2,5% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 22 h es al menos 10% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la liberación del ingrediente activo a las 22 h es al menos 20% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas es al  
25 menos 0,1% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la liberación del ingrediente activo a las 48 horas es al menos 1% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas es al menos 2% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 48 horas es al menos 10% de la  
30 velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos 0,1% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos 1% de la velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos 10% de la  
35 velocidad de liberación a 1 hora. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del

[illegible]

ingrediente activo a las 72 horas es al menos 30% de la velocidad de liberación a las 22 h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos 50% de la velocidad de liberación a las 22 h. En algunas realizaciones, la velocidad de liberación del ingrediente activo a las 72 horas es al menos 60% de la velocidad de liberación a las 22 h. En una realización no limitante, la velocidad de liberación del ingrediente activo a 1 hora está entre aproximadamente 10  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 1500  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En una realización no limitante, la velocidad de liberación del ingrediente activo a 1 hora está entre aproximadamente 30  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 1500  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En una realización no limitante, la velocidad de liberación del ingrediente activo a 1 hora está entre aproximadamente 100  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 1500  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En una realización no limitante, la velocidad de liberación del ingrediente activo a 1 hora está entre aproximadamente 30  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 500  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En una realización no limitante, la velocidad de liberación del ingrediente activo a 1 hora está entre aproximadamente 30  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h y aproximadamente 1500  $\mu\text{L/g}$  de matriz/h. En algunas realizaciones, los perfiles de liberación discutidos anteriormente se producen a temperatura ambiente (aproximadamente 23-25 °C) y a presión atmosférica. En una realización no limitante, los parámetros de liberación controlada anteriores se refieren a la liberación de ciclopropanos a partir de una matriz. En una realización no limitante, los parámetros de liberación controlada anteriores se refieren a la liberación de al menos uno de un aceite esencial, un hexanal, un terpeno y un terpenoide de una matriz.

En una realización no limitante, el uso de las composiciones descritas en este documento se puede usar para mejorar la calidad y la vida útil del producto. La calidad y la vida útil de los productos pueden mejorarse, por ejemplo, inhibiendo los efectos del etileno, promoviendo los efectos del etileno, mejorando o manteniendo la vida útil, el color, la firmeza, el peso, el dulzor, el sabor, el calor o la tolerancia a temperaturas frías, resistencia a microbios, hongos u otros patógenos, y/o tolerancia a la humedad. Los productos y procesos descritos en este documento se pueden aplicar a los productos ya sea antes de la cosecha o después de la cosecha.

"Producto" como se usa en este documento y en adelante significa productos agrícolas y hortícolas, incluidos productos agrícolas y hortícolas no procesados y procesados antes y después de la cosecha. Los ejemplos de producto incluyen, pero no se limitan a, frutas, verduras, flores, plantas ornamentales, hierbas, granos, semillas, hongos (por ejemplo,

hongos) y nueces. El producto procesado se refiere al producto que ha sido alterado por al menos un proceso mecánico, químico o físico que modifica el estado natural o la apariencia del producto. Los productos triturados, cortados, pelados, cortados en cubitos, exprimidos y picados son ejemplos no limitantes de productos procesados. Producto también puede  
5 referirse a plantas cultivadas hidropónicamente.

En una realización no limitante, el producto comprende bayas. Se puede usar una composición que comprende un material de suministro y al menos un ingrediente activo, por ejemplo, para prolongar la vida útil de las bayas, incluyendo, pero no limitando a, fresas,  
10 frambuesas, arándanos, moras, bayas de saúco, grosellas, grosellas doradas, uvas, uvas champaña, uvas Concord, uvas rojas, uvas negras, uvas verdes y uvas globo. En una realización, el ingrediente activo en la fase de vapor extiende la vida útil de las bayas disminuyendo o inhibiendo opcionalmente el crecimiento u opcionalmente reduciendo los síntomas físicos, fisiológicos, biológicos o cosméticos causados por la acción de uno o más  
15 virus, hongos, microbios, bacterias, patógenos, plagas o insectos en las bayas.

En una realización no limitante, el producto comprende verduras. Los ejemplos de verduras que pueden tratarse mediante las composiciones descritas en este documento incluyen, pero no se limitan a, verduras de hoja verde tales como lechuga (por ejemplo, *Lactuca*  
20 *sativa*), espinaca (*Spinaca oleracea*) y repollo (*Brassica oleracea*; diversas raíces tales como patatas (*Solanum tuberosum*), zanahorias (*Daucus*), habichuelas (*Phaseolus vulgaris*), bulbos como cebollas (*Allium sp.*), hierbas tales como albahaca (*Ocimum basilicum*), orégano (*Origanum vulgare*) y eneldo (*Anethum graveolens*), de este modo como soja (*Glycine max*), habas (*Phaseolus limensis*), guisantes (*Lathyrus sp.*), maíz (*Zea*  
25 *mays*), brócoli (*Brassica oleracea italica*), coliflor (*Brassica oleracea botrytis*) y espárragos (*Asparagus officinalis*).

En una realización no limitante, el producto comprende fruta. Ejemplos de frutas que pueden tratarse mediante las composiciones descritas en este documento incluyen, pero  
30 no se limitan a, tomates (*Lycopersicon esculentum*), manzanas (*Malus domes tica*), plátanos (*Musa sapientum*), cerezas (*Prunus avium*), uvas (*Vitis vinifera*), peras (*Pyrus communis*), papaya (*Carica papaya*), mangos (*Mangifera indica*), duraznos (*Prunus persica*), albaricoques (*Prunus armeniaca*), nectarinas (*Prunus persica nectarina*), naranjas (*Citrus sp.*), limones (*Citrus limonia*), limas (*Citrus aurantifolia*), pomelos (*Citrus paradisi*),  
35 mandarinas (*Citrus nobilis deliciosa*), kiwi (*Actinidia. chinensis*), melones tales como

cantalupo (*C. cantalupensis*) y melones (*C. melo*), melón, piñas (*Aranae comosus*), caqui (*Diospyros* sp.) y frambuesas (por ejemplo, *Fragaria* o *Rubus ursinus*), arándanos (*Vaccinium* sp.), judías verdes (*Phaseolus vulgaris*), miembros del género *Cucumis* tales como el pepino (*C. sativus*), carambola, y aguacates (*Persea americana*).

5

En una realización no limitante, el producto comprende flores cortadas o plantas ornamentales. Los ejemplos de plantas ornamentales que pueden tratarse mediante las composiciones descritas en este documento incluyen, pero no se limitan a, plantas ornamentales en macetas y flores cortadas. Las plantas ornamentales en macetas y flores

10 cortadas que se pueden tratar con los métodos de la presente invención incluyen azalea (*Rhododendron* spp.), hortensia (*Macrophylla hydrangea*), hibisco (*Hibiscus rosasanensis*), boca de dragón (*Antirrhinum* sp.), poinsettia (*Euphorbia pulcherima*), cactus (por ejemplo, *Cactaceae schlumbergera truncata*), begonias (*Begonia* sp.), rosas (*Rosa* sp.), tulipanes (*Tulipa* sp.), narcisos (*Narcissus* sp.), petunias (*Petunia hybrida*), clavel (*Dianthus caryophyllus*), lirio (eg, *Lilium* sp.), gladiolo (*Gladiolus* sp.), astromelia (*Alstroemaria*

15 *brasiliensis*), anémona (por ejemplo, *Anemone sosa*), aguileña (*Aquilegia* sp.), aralia (por ejemplo, *Aralgia chinesis*), aster (por ejemplo, *Aster carolinianus*), buganvilla (*Bougainvillea* sp.), camelia (*Camellia* sp.), flor acampanada (*Campanula* sp.), cresta de gallo (*Celosia* sp.), falso ciprés (*Chamaecyparis* sp.), crisantemo (*Chrysanthemum* sp.), clemátide

20 (*Clematis* sp.), ciclamen (*Cyclamen* sp.), freesia (por ejemplo, *Freesia refracta*) y orquídeas de la familia *Orchidaceae*.

En una realización no limitante, el producto comprende plantas. Los ejemplos de plantas que pueden tratarse mediante las composiciones descritas en este documento incluyen,

25 pero no se limitan a, algodón (*Gossypium* spp.), pacanas (*Carva illinoensis*), café (*Coffea arabica*) e higo llorón (*Ficus benjamina*), de este modo como plántulas inactivas tales como diversos árboles frutales incluyendo manzanas, plantas ornamentales, arbustos y plántulas de árboles. Además, los arbustos que pueden tratarse con las composiciones descritas en este documento incluyen, pero no se limitan a, aligustre (*Ligustrum* sp.), photinia (*Photina*

30 sp.), Acebo (*Ilex* sp.), helechos de la familia *Polypodiaceae*, schefflera (*Schefflera* sp.), aglaonema (*Aglaonema* sp.), cotoneaster (*Cotoneaster* sp.), agracejo (*Berberis* sp.), waxmyrtle (*Myrica* sp.), abelia (*Abelia* sp.), acacia (*Acacia* sp.), y bromelias de la familia *Bromeliaceae*.

35 En alguna realización, uno o más ingredientes activos se pueden administrar al producto

usando las composiciones descritas en este documento. El (los) ingrediente (s) activo (s) puede (n) mejorar la calidad y/o prolongar la vida útil del producto. El envejecimiento del producto, un proceso llamado senescencia, tiene un impacto negativo en la calidad y la vida útil de los productos. La senescencia ocurre, en parte, debido a una respuesta al gas de etileno. La actividad del etileno causa marchitez, erosión del sabor y la estética, y finalmente conduce a la descomposición del producto. La senescencia en los productos puede reducirse con el uso de un inhibidor de etileno. Los inhibidores de etileno protegen los productos del daño por etileno, mejorando la calidad del producto y la vida útil, por ejemplo, preservando la textura, el sabor y el aroma.

10

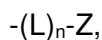
Los inhibidores de etileno bloquean los sitios receptores de etileno en los productos. Los inhibidores de etileno conocidos útiles para las realizaciones descritas en este documento incluyen, pero no se limitan a, ciclopentadieno, ciclopropeno, diazociclopentadieno, 1-metilciclopropeno (1-MCP), 3,3-dimetilciclopropeno, metilenciclopropano, trans-cicloocteno, cis-cicloocteno, 2,5-norbornadieno, 3,3-dipentilciclopropeno, 1-pent-2-enil-2-pentil-ciclopropeno, 1-pent-2-enil-3, 3-dipentilciclopropeno, 4-(1-ciclopropenil)-2-metilbutan-2-ol, 1-(n-amil)-ciclopropeno, 1-(5,5,5-trifluoropentil) -ciclopropeno y 1,2-dipentil-ciclopropeno, y derivados de los mismos, por ejemplo, los descritos en las siguientes referencias, la Patente de los Estados Unidos 8,603,524, 6,017,849, 6,313,068, 6,426,319, 6,444,619, 6,548,448, 6,762,153, 6,770,600, Las Patentes de los Estados Unidos mencionadas en este párrafo se incorporan por referencia en su totalidad. En algunas realizaciones, el ingrediente activo es 1-metilciclopropeno (1-MCP).

En algunas realizaciones, el ingrediente activo puede ser un compuesto de ciclopropeno. Como se usa en este documento, un compuesto de ciclopropeno, también denominado en este documento ciclopropeno, es cualquier compuesto con la fórmula



donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en

H y un grupo químico de la fórmula:



- 5 donde n es un número entero desde 0 a 12, cada L es un radical bivalente, y Z es un radical monovalente. Los ejemplos no limitantes de grupos L incluyen radicales que contienen uno o más átomos seleccionados entre H, B, C, N, O, P, S, Si o mezclas de los mismos. Los átomos dentro de un grupo L pueden estar conectados entre sí mediante enlaces simples, dobles enlaces, triples enlaces o mezclas de los mismos. Cada grupo L puede ser lineal, ramificado, cíclico o una combinación de los mismos. En cualquier grupo R (por ejemplo, uno cualquiera de de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>), el número total de heteroátomos (por ejemplo, átomos que no son ni H ni C) es de 0 a 6. Independientemente, en cualquier grupo R el número total de átomos que no son de hidrógeno es 50 o menos. Ejemplos no limitantes de grupos Z son hidrógeno, halo, ciano, nitro, nitroso, azido, clorato, bromato, yodato, isocianato, isocianido, isotiocianato, pentafluorotio y un grupo químico G, en el que G es un sistema de anillo de 3 a 14 miembros.

- Los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de los grupos apropiados. Entre los grupos que son apropiados para usar como uno o más de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> están, por ejemplo, grupos alifáticos, grupos alifático-oxi, grupos alquifosfonato, grupos cicloalifáticos, grupos cicloalquilsulfonilo, grupos cicloalquilamino, grupos heterocíclicos, arilo grupos, grupos heteroarilo, halógenos, grupos sililo, otros grupos y mezclas y combinaciones de los mismos. Los grupos que son apropiados para usar como uno o más de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar sustituidos o no sustituidos.

- 25 Entre los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> apropiados están, por ejemplo, grupos alifáticos. Algunos grupos alifáticos apropiados incluyen, por ejemplo, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo. Los grupos alifáticos apropiados pueden ser lineales, ramificados, cíclicos o una combinación de los mismos. Independientemente, los grupos alifáticos apropiados pueden estar sustituidos o no sustituidos.

Como se usa en este documento, se dice que un grupo químico de interés está "sustituido" si uno o más átomos de hidrógeno del grupo químico de interés se reemplaza por un sustituyente.

También entre los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  apropiados están, por ejemplo, grupos heterociclilo sustituidos y no sustituidos que están conectados al compuesto de ciclopropeno a través de un grupo oxi intermedio, un grupo amino, un grupo carbonilo o un grupo sulfonilo; ejemplos de tales grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son heterociclioxi, 5 heterociclicarbonilo, diheterocicilamino y diheterocicilaminosulfonilo.

También entre los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  apropiados están, por ejemplo, grupos heterocíclicos sustituidos y no sustituidos que están conectados al compuesto ciclopropeno a través de un grupo oxi intermedio, grupo amino, grupo carbonilo, grupo sulfonilo, grupo 10 tioalquilo o grupo aminosulfonilo; ejemplos de tales grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son diheteroarilamino, heteroariltioalquilo y diheteroarilaminosulfonilo.

También entre los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  apropiados están, por ejemplo, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, nitroso, azido, clorato, bromato, yodato, isocianato, 15 isocianido, isotiocianato, pentafluorotio; acetoxi, carboetoxi, cianato, nitrato, nitrito, percloro, alenyl, butilmercapto, dietilfosfonato, dimetilfenilsililo, isoquinolilo, mercapto, naftilo, fenoxi, fenilo, piperidino, piridilo, quinolilo, trietilsililo, trimetilsililo; y análogos sustituidos de los mismos.

20 Como se usa en este documento, el grupo químico G es un sistema de anillo de 3 a 14 miembros. Los sistemas de anillos apropiados como grupo químico G pueden estar sustituidos o no sustituidos; pueden ser aromáticos (incluidos, por ejemplo, fenilo y naftilo) o alifáticos (incluidos alifáticos insaturados, alifáticos parcialmente saturados o alifáticos saturados); y pueden ser carbocíclicos o heterocíclicos. Entre los grupos G heterocíclicos, 25 algunos heteroátomos apropiados son, por ejemplo, nitrógeno, azufre, oxígeno y combinaciones de los mismos. Los sistemas de anillo apropiados como grupo químico G pueden ser monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, policíclicos, espiro o condensados; entre los sistemas de anillos G del grupo químico apropiado que son bicíclicos, tricíclicos o fusionados, los diversos anillos en un solo grupo químico G pueden ser del mismo tipo o 30 pueden ser de dos o más tipos (por ejemplo, un anillo aromático puede estar fusionado con un anillo alifático).

En una realización, uno o más de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es hidrógeno o alquilo ( $C_1$ - $C_{10}$ ). En otra realización, cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es hidrógeno o alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ). En otra realización, 35 cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es hidrógeno o alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ). En otra realización, cada uno

de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es hidrógeno o metilo. En otra realización, R<sup>1</sup> es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y cada uno de R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es hidrógeno. En otra realización, R<sup>1</sup> es metilo y cada uno de R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es hidrógeno, y el compuesto de ciclopropeno se conoce en la presente memoria como 1-metilciclopropeno o "1-MCP".

5

Otros inhibidores de etileno útiles para las realizaciones descritas en este documento también pueden incluir: compuestos de ácido fosfónico y derivados de los mismos, por ejemplo, los descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 3,879,188 y 6,562,758; diazociclopentadieno y derivados de los mismos, por ejemplo, los descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 5,100,462; ciclopropeno, 1.1.1. propelano, y derivados de los mismos, por ejemplo, los descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 5,518,988; y tiosulfato de plata y derivados de los mismos. Las Patentes de los Estados Unidos mencionadas en este párrafo se incorporan por referencia en su totalidad.

15 En algunas realizaciones, los ciclopropanos comprenden compuestos orgánicos que contienen cualquier anillo cíclico de tres carbonos sustituido o no sustituido con un enlace insaturado u olefínico (de la fórmula de raíz C<sub>3</sub>H<sub>x</sub>), o cualquier compuesto orgánico que contiene una unidad estructural de ciclopropeno. El ejemplo más simple de esta clase de moléculas es el ciclopropeno, el cicloalqueno más simple. La unidad de ciclopropeno tiene  
20 una estructura triangular. Los ciclopropanos también incluyen derivados de ciclopropeno, tales como 1-metilciclopropeno (1-MCP, fórmula molecular C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) u otros derivados de ciclopropeno (que incluyen, pero no se limitan a, borirenos, fosfirenos y silirenos, que son boro, fósforo y silicio) ciclopropanos sustituidos, respectivamente).

25 Otros ingredientes activos útiles para las realizaciones descritas en este documento pueden incluir, por ejemplo, inhibidores de la biosíntesis de etileno, que incluyen aminoetoxivinilglicina, ácido alfa-amino isobutírico, ácido (aminooxi) acético, metoxivinilglicina, ácido salicílico, ácido acetilsalicílico, ácido L-trans-2-amino-4-(2-acetamidoetoxi)-3-butenico, entre otros, como se describe en la Patente de los Estados  
30 Unidos 8,603,524 y 6,153,559. Conservantes adicionales útiles para las realizaciones descritas en este documento pueden incluir agentes que impiden la maduración de frutas y verduras o el pardeamiento de frutas y verduras cortadas, que incluyen inhibidores de fosfolipasas que degradan la membrana de frutas y verduras. Los inhibidores de fosfolipasas que degradan la membrana de frutas y verduras pueden incluir hexanal,  
35 lisofosfatidiletanolamina y derivados de los mismos. Los inhibidores de las fosfolipasas que

degradan la membrana de frutas y verduras también pueden incluir, por ejemplo, citoquinas, tales como N- (2-cloro-4-piridinil) N-fenil-urea, como se describe en la Patente de los Estados Unidos 8,603,524. Las de los Estados Unidos mencionadas en este párrafo se incorporan por referencia en su totalidad.

5

En una realización no limitante, el ingrediente activo incluye hormonas vegetales volátiles adicionales conocidas por afectar los procesos biológicos de las plantas con el fin de mejorar el rendimiento, la calidad, el sabor o extender la vida útil del producto, incluyendo pero no limitado a metil salicilato, metil jasmonato, (Z)-3hexenil acetato, (z)-3-hexenal, (E)-  
 10 beta-farneseno, (E)-beta-cariofileno, (E)-beta-ocimeno, Linalool, (E)-4,8-dimetil-1,3,7-nonatrieno, y (E, E)-4,8,12-trimetil-1,3,7,11-tridecatetraeno.

En algunas realizaciones, el ingrediente activo es otro conservante para sustancias comestibles o alimentos para extender su frescura, vida útil o idoneidad para el consumo  
 15 por organismos vivos. Estos conservantes pueden incluir composiciones ya sea naturales o sintéticas que tienen propiedades antibacterianas, antifúngicas, antivirales u otras propiedades preventivas o curativas, tales como propiedades insecticidas y repelentes de insectos. En una realización no limitante, los conservantes incluyen aceites esenciales o extractos botánicos que tienen propiedades antibacterianas, antifúngicas, antialgas,  
 20 antivirales, inhibidores del moho u otras propiedades preventivas o curativas, tales como propiedades insecticidas y repelentes de insectos. En una realización no limitante, los conservantes pueden incluir composiciones naturales o sintéticas con propiedades antioxidantes. Estos conservantes pueden ser apropiados para aplicaciones tales como el envasado y la conservación de sustancias perecederas tales como productos agrícolas,  
 25 productos cárnicos, productos lácteos, sustancias comestibles, sustancias no comestibles y otras sustancias perecederas.

Otros ingredientes activos que se pueden incorporar en las matrices de la presente solicitud incluyen, pero no se limitan a, limoneno, proteasas, xilanasas, alfaamilasas, celulasas,  $\beta$ -  
 30 glucanasas,  $\alpha$ -galactosidasas, beta-manasas, poligalacturonasas, arabinasas, galactanasas, arabinofuranosidasas, feroil esterasas y glucosidasas, inhibidores de proteinasas, criptoxantina y derivados de los mismos, aceite de orégano y ácido caprílico, aflatoxina B<sub>1</sub>, ocratoxina A (OTA), zearalenona, ácido micofenólico, ácido ciclopiazónico, Fumonisina B 1, T-2 y patulina, vitaminas A, C y E, betacaroteno, hidroxilasa fitasas,  
 35 luteína, zeaxantina, betacaroteno, retinoides, retina, retinaldehído y meso-zeaxantina,

- extractos de *Lactobacillus*, por ejemplo *Lactobacillus Johnsonii* D115, alquilpiridinio, tetraalquilamino, y sales de amonio alquilalíclico, esterasa de ácido ferúlico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido gálico, ácido sórbico, ácido succínico y ácido tánico, ácido propiónico, ácido acético, ácido benzoico, ácido sórbico, ácido rosmarínico, extractos de té verde o negro, extractos de menta, ednoperóxidos, ácido gálico, derivado de ácido gálico, galotaninos y taninos hidrolizables, carvacrol, timol, lecitinas, licopeno, extractos de *Physalis alkekengi*, amilasa, por ejemplo,  $\alpha$ -amilasa, celulasa, xilanas, beta-glucanasa, pectinasa, mananasa y alfa-galactosidasa, aceite de salsa, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de colza, aceite de ensalada y triglicéridos de cadena media, ácido benzoico, aceite de cártamo, mucílago de semilla de chía, tocoferoles, tocotrienol, compuestos de selenio orgánicos e inorgánicos, los surfactantes incluyen propilenglicol, lecitina, lisolecitina y mono y diglicéridos; antioxidantes sintéticos y naturales, por ejemplo, TBHQ, ácido cítrico, BHT, BHA, tocoferoles, extractos de romero y extractos de fenogreco.
- En una realización no limitante, el ingrediente activo es un compuesto o compuestos múltiples con eficacia en aplicaciones como agentes o agentes antivirales, antifúngicos, antimicrobianos, antibacterianos, antipatógenos, biocidas, pesticidas o biopesticidas. El ingrediente activo puede ralentizar o inhibir el crecimiento de uno o más virus, hongos, microbios, bacterias, patógenos, plagas o insectos. El ingrediente activo puede reducir el recuento de esporas del producto al desacelerar o inhibir el crecimiento de uno o más virus, hongos, microbios, bacterias, patógenos, plagas o insectos. El ingrediente activo puede reducir los síntomas físicos, fisiológicos, biológicos o cosméticos causados por la acción de uno o más virus, hongos, microbios, bacterias, patógenos, plagas o insectos. El ingrediente activo puede prolongar la vida útil del producto disminuyendo o inhibiendo el crecimiento u opcionalmente reduciendo los síntomas físicos, fisiológicos, biológicos o cosméticos causados por la acción de uno o más virus, hongos, microbios, bacterias, patógenos, plagas o insectos en el producto.

- En una realización no limitante, un ingrediente activo comprende un aceite esencial. En algunas realizaciones, los aceites esenciales tienen concentraciones detectables de terpenos y/o terpenoides que proporcionan propiedades antibacterianas y/o antifúngicas. En una realización no limitante, un ingrediente activo es un terpeno o un terpenoide. Los ejemplos no limitantes de terpenos incluyen terpenos, monoterpenos, diterpenos, oligoterpenos y politerpenos acíclicos y cíclicos con cualquier grado de sustitución. En una realización no limitante, un ingrediente activo es un aceite esencial que comprende un

extracto de, por ejemplo, una hierba, una planta, un árbol o un arbusto. En una realización no limitante, un aceite esencial comprende al menos uno de entre un terpeno, un terpenoide, un fenol o compuestos fenólicos. Ejemplos no limitantes de aceites esenciales y extractos de aceites esenciales incluyen timol, curcumina, carvacrol, aceite de laurel, 5 aceite de limoncillo, aceite de clavo de olor, aceite de menta piperita, aceite de acacia, eucaliptol, limoneno, eugenol, mentol, farnesol, carvona, hexanal, aceite de tomillo, aceite de eneldo, aceite de orégano, aceite de neem, aceite de cáscara de naranja, aceite de cáscara de limón, aceite de romero o extracto de semilla de comino. En una realización no limitante, un ingrediente activo es al menos uno de aceite de orégano, aceite de tomillo, 10 hexanal, carvacrol y timol. En una realización no limitante, las composiciones comprenden uno o más terpenos y/o terpenoides. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición comprende un ingrediente activo seleccionado del grupo que consiste en aceite de orégano, aceite de tomillo, hexanal, carvacrol y timol, y combinaciones de los mismos. Una persona experta en el arte apreciará otros aceites esenciales y/o terpenos y terpenoides 15 que se pueden incorporar en las composiciones descritas en este documento.

En una realización no limitante, un ingrediente activo comprende peróxido de hidrógeno en cualquier concentración de 0,001% a 100% en peso. En una realización no limitante, un ingrediente activo comprende fenol.

20

En algunas realizaciones, el ingrediente activo es un agente estimulante de la producción de etileno. Se pueden usar agentes generadores de etileno, tales como etefón, para promover la maduración, la coloración del fruto y otros efectos conocidos del etileno.

25 Los ingredientes activos que incluyen ingredientes activos inhibidores de etileno, compuestos que inhiben o promueven la respuesta de etileno en el producto, compuestos que inhiben la biosíntesis de etileno, inhibidores de la fosfolipasa, otros compuestos conocidos por promover la integridad de la pared celular de la planta y de la planta, y otros diversos conservantes se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más, en las 30 composiciones y estructuras descritas en este documento.

En una realización no limitante, la composición comprende un material de suministro. El material de suministro se puede usar para almacenar y/o liberar el ingrediente activo. Muchos de los ingredientes activos descritos anteriormente pueden estar en la fase de 35 vapor o gaseosos, incluyendo ciclopropanos tales como 1-MCP. Se pueden formar

complejos entre los ingredientes activos descritos anteriormente y un material de suministro para superar problemas de inestabilidad, manipulación y vida útil, entre otros. El 1-MCP, por ejemplo, es un gas a temperatura ambiente y presión ambiente, y se puede estabilizar mediante formación de complejos con un material de suministro. En otro ejemplo, el

5 terpenoide carvacrol es un líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica con un punto de ebullición  $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, como se describe en este documento, el carvacrol se puede almacenar en un material sólido y administrarse en la fase de vapor usando un portador sólido. En algunas realizaciones, el material de suministro es un sólido que tiene un área superficial alta, como se describe con más detalle en este documento.

10 En algunas realizaciones, el material de suministro es poroso. En algunas realizaciones, el material de suministro es nanoporoso. Los ejemplos no limitantes de materiales porosos son materiales macroporosos, mesoporosos y microporosos. En algunas realizaciones, el material de suministro poroso y/o nanoporoso comprende uno o más de macroporos, mesoporos y microporos. En una realización no limitante, los macroporos son poros que

15 tienen un diámetro mayor que 50 nm. Por ejemplo, los macroporos pueden tener diámetros de entre 50 y 1000 nm. En una realización no limitante, los mesoporos son poros que tienen un diámetro entre 2 nm y 50 nm. En una realización no limitante, los microporos son poros que tienen un diámetro de menos de 2 nm. Por ejemplo, los microporos pueden tener diámetros de entre 0,2 y 2 nm. Este que comprende el material de suministro y el

20 ingrediente activo se puede transportar, por ejemplo, en un envase sellado herméticamente.

En algunas realizaciones, el ingrediente activo (por ejemplo, mostrado en general como ingrediente activo 20) se puede estabilizar, asociar o impregnar en un material de

25 suministro por: i) unión covalente, unión dativa, unión electrostática, unión de van der Waals, o unión de quelativo de un ingrediente activo apropiado en o dentro de una unidad estructural o sitio químicamente funcionalizado inmovilizado en la superficie química interna y/o externa del material de suministro, ii) encapsulación del ingrediente activo (el "huésped") usando una funcionalización química ("El anfitrión" en la química "anfitrión-

30 huésped") que imita un sitio enzimático, estructura de "bloqueo y llave" u otra interacción de quelativo en la que la estructura química del huésped tiene una afinidad específica por la estructura química del huésped, iii) interacciones fisicoquímicas inespecíficas con la superficie química interna y/o externa inerte del material de suministro, de tal forma que se manipule el equilibrio de adsorción/desorción, o iv) una combinación de diversas formas de

35 manipulaciones de equilibrio de adsorción/desorción con opcionalmente una o más de las

siguientes uniones covalente, unión dativa, unión electrostática, unión de van der Waals, unión de quelativo, encapsulación, formación de complejos, química anfitrión-huésped, química de bloqueo-y-llave, y las manipulaciones de equilibrio de adsorción/desorción. Se pueden lograr combinaciones únicas de interacciones químicas y manipulaciones de adsorción/desorción que conducen a parámetros de carga y liberación únicos, variando la concentración y la identidad química de los grupos funcionales inmovilizados en el material de suministro, variando la hidrofobicidad o hidrofiliidad de la superficie interna y/o externa inerte del material de suministro, variando la cristalinidad del material de suministro, variando las dimensiones de poro y el volumen del material de suministro, y variando el área de superficie química total del material.

En una realización no limitante, el material de suministro es un material de carbono, también denominado en este documento material de suministro basado en carbono. Un material de carbono puede ser de varias geometrías y formaciones que incluyen, pero no se limitan a, materiales de carbono macroporosos, mesoporosos y microporosos, materiales de carbono monolíticos, materiales de carbono extruidos o peletizados, materiales de carbono activados por vapor, materiales de carbono oxidados o materiales de carbono tratados con base o ácidos. La figura 1 muestra una sección transversal de una realización ilustrativa de un material de suministro 100. En una realización no limitante, el material de suministro 100 es un material de suministro basado en carbono. En la realización ilustrativa de la figura 1, el material de suministro 100 contiene al menos un macroporo 10, al menos un mesoporo 11 y al menos un microporo 12. En otras realizaciones, un material de suministro poroso 100 contiene solo uno o ambos macroporos 10 y mesoporos 11. En otras realizaciones más, un material poroso no contiene microporos o mesoporos internos, lo que limita la porosidad de los macroporos 10.

En algunas realizaciones, un material de suministro de carbono puede ser un material de carbono comercialmente disponible que se ofrece en una amplia gama de estados con respecto a áreas superficiales, porosidades, grados de funcionalización de superficie, grado de oxidación, acidez, basicidad y otras características químicas y fisicoquímicas. Como tal, en algunas realizaciones, los siguientes materiales de carbono comerciales se pueden usar como material de suministro para las matrices de composiciones descritas en este documento: negro de humo (por ejemplo, tal como se indica en general mediante el No. de CAS: 1333-86-4) o carbono negro de humo; carbono activado o carbón activado (por ejemplo, tal como se indica en general mediante el No. de CAS: 7440-44-0); carbono

en forma de polvo, gránulo, película o extruido; opcionalmente, carbono mezclado con uno o más adyuvantes o diluyentes; carbono vendido como carbono DARCO® (Sigma-Aldrich), ELORIT® (Cabot Corporation), HYDRODARCO® (Cabot Corporation), carbono NORIT® (Cabot Corporation), carbono PETRODARCO® (Cabot Corporation), carbono BENTONORIT® (Cabot Europe), SORBONORIT® carbono (Cabot Corporation) y similares; carbono vendido como carbono OXPURE™ (carbono activado Oxbow); carbono derivado de coco, carbón, madera, antracita o arena (Carbon Activated Corporation) y similares; carbono reactivado; ceniza, hollín, carbonilla, carbono o coque; carbono vítreo; carbono vidrioso; carbono de hueso. Cada uno de esos carbonos, ya sea adquiridos comercialmente o fabricados a mano como se conoce en la técnica, se puede modificar adicionalmente para formar otros materiales de suministro 100 mediante operaciones que incluyen, pero no se limitan a tratamiento térmico, oxidación y/o tratamiento con ácido o base, para llegar a otros materiales de suministro y matrices descritas en este documento. Por lo tanto, cualquier carbono derivado de: carbono negro o carbono negro humo, carbono activado o carbón activado, carbono en polvo, gránulo, película o forma extruida, cualquier carbono vendido como DARCO®, ELORIT®, HYDRODARCO®, NORIT®, PETRODARCO®, BENTONORIT®, SORBONORIT®, OXPURE™, carbono reactivado, ceniza, hollín, carbonilla, carbón o coque, carbono vítreo, carbono vidrioso o carbón de hueso mediante la modificación del carbono original con, por ejemplo, funcionalidades modificadoras de la adsorción, uno o más ácidos, bases, oxidantes, reactivos hidrolizantes o una combinación de los mismos están dentro del alcance de esta invención para formar las composiciones descritas en este documento.

Sin limitar los materiales de suministro en este documento a ninguna teoría o mecanismo particular, se contempla que los materiales de suministro descritos en este documento combinen interacciones químicas entre el material de suministro y el ingrediente activo con un equilibrio de adsorción/desorción en la superficie del material. Las características del material de suministro se pueden modificar para proporcionar una liberación deliberadamente acelerada o deliberadamente desacelerada del ingrediente activo en comparación con la velocidad de liberación de un ingrediente activo a partir de una matriz que comprende un material de suministro no modificado. Por ejemplo, hidrolizar u oxidar la superficie de carbono hidrofóbica con funcionalidades que modifican la adsorción para aumentar la polaridad de la superficie del carbono puede modificar la hidrofobicidad o hidrofilicidad de un material de carbono. Sin limitar la acción de modificación del material de suministro a ninguna teoría o mecanismo en particular, se contempla que las

interacciones de van der Waals entre un ingrediente activo hidrófobo y un material de carbono modificado, polar o hidrofílico se alteren de este modo de las interacciones entre el ingrediente activo y el carbono puramente hidrófobo, lo que resulta en una velocidad de liberación acelerada. Una ventaja de los materiales de suministros modificables como se describe en este documento es que la velocidad total de liberación de un ingrediente activo es única para la composición química y fisicoquímica del material de suministro.

La figura 3 ilustra una realización no limitante de una porción de otro material de suministro 300. El material de suministro 300 comprende una pluralidad de poros 30. Aunque los poros 30 se muestran en la figura 3 para tener una distribución regular en el material de suministro 300, la regularidad en la distribución de poros es no es necesario. El material de suministro 300 puede tener poros 30 que son de diferentes tamaños y/o están distribuidos irregularmente en el material de suministro 300. El material de suministro 300 comprende opcionalmente uno o más agentes complejantes 40. La figura 3 muestra un ejemplo de una vista interna de un poro 31 de material de suministro 300 de material de suministro 300 que comprende agentes complejantes 40.

En algunas realizaciones, el material de suministro puede ser un material de silicato, también denominado en este documento un material basado en sílice. En algunas realizaciones, un material de suministro que comprende un material de silicato comprende sílice. Los materiales de silicato están disponibles en fuentes comerciales en una amplia gama de estados con respecto a áreas superficiales, porosidades, grados de funcionalización de la superficie, acidez, basicidad y otras características químicas y fisicoquímicas. Los silicatos comerciales pueden estar en forma de polvo, gránulos, partículas a nanoescala y partículas porosas. En algunas realizaciones, el material de suministro 300 comprende gel de sílice. En algunas realizaciones, el material de suministro 300 comprende uno o más de macroporos, mesoporos y microporos. En algunas realizaciones, el material de suministro 300 comprende uno o más de sílice macroporosa, mesoporosa y microporosa. En algunas realizaciones, el material de suministro 300 comprende gel de sílice libre de cristal precipitado (tal como se indica en general con el No. de CAS: 112926-00-8). En algunas realizaciones, el material 300 comprende sílice amorfa, pirolizada (libre de cristal) (tal como se indica en general por el No. de CAS 112945-52-5). En algunas realizaciones, el material 300 comprende sílice amorfa mesoestructurada (tal como se indica en general por No. de CAS 7631-86-9). En una realización no limitante, un material de suministro de silicato comprende uno o más de unos

materiales de polisiloxano, polialquilsiloxano y polialquilenosiloxano; un material de polioxoalquileno, óxido de metal y una zeolita.

En una realización no limitante, el material de suministro 300 puede comprender además  
 5 un agente complejante 40. En una realización no limitante, el material de suministro 300 comprende un material poroso y un agente complejante 40, el agente complejante incrustado en al menos un poro 31 del material poroso. Dicho agente complejante se puede incrustar en el material de suministro mediante síntesis *de novo*, injerto post-sintético, intercalación del agente complejante en la macroestructura u otras técnicas que producen  
 10 agentes complejantes inmovilizados en la superficie química interna y/o externa del material de suministro.

Sin pretender imponer ninguna teoría, los agentes complejantes 40 se pueden usar para reducir y/o eliminar adicionalmente la inestabilidad, la manipulación, la baja presión de  
 15 vapor de los ingredientes activos, y/o los problemas de vida útil de los ingredientes activos volátiles. En algunas realizaciones, una pluralidad de poros 30 puede modificarse opcionalmente con agentes complejantes para producir el poro 31 del material de suministro 300. En una realización no limitante, un agente complejante es un compuesto que tiene una estructura de bloqueo y clave, similar a una enzima, por lo que un sustrato  
 20 se ajusta selectivamente al sitio de encapsulación. La interacción entre un ingrediente activo y un agente complejante a veces se puede caracterizar como química "anfitrión-huésped", en la que el ingrediente activo es el huésped y el agente complejante es el huésped. El agente complejante puede ser  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina o  $\gamma$ -ciclodextrina. En otras realizaciones, los agentes complejantes pueden ser mono, oligo o  
 25 polícarbohidratos, porfirinas y fosfacenos. En otras realizaciones, el agente complejante se puede seleccionar de uno o más de los siguientes grupos de compuestos: ciclodextrinas, ciclodextrinas sustituidas y/o modificadas, éteres corona, éteres corona sustituidos y/o modificados, calixarenos y calixarenos sustituidos y/o modificados. En una realización no limitante, un material de suministro comprende más de un tipo de agente complejante. En  
 30 una realización no limitante, cambiar el área de superficie y/o el tamaño de poro del material de suministro con la incorporación creciente de agente complejante, da como resultado una capacidad de almacenamiento única y velocidad de liberación por combinación de material de suministro y el ingrediente activo. Con referencia de nuevo a la figura 3, se debe observar que el poro 31 de la figura 3 es solo ilustrativo, y que no se requiere que los  
 35 agentes complejantes 40 estén presentes en los materiales de suministro descritos en este

documento.

En una realización no limitante, el material de suministro comprende un agente complejante en una concentración de 0-50% en moles del material de suministro (tal como se determina a partir de las unidades de fórmula empírica en la relación molar de agente complejante: moles de material de suministro no modificado). En una realización no limitante, el agente complejante es ciclodextrina en una concentración de 0-20% en moles del material de suministro (como se determina a partir de las unidades de fórmula empírica en la relación de moles de agente complejante: moles de material de suministro no modificado, por ejemplo, moles de  $\text{SiO}_2$ ). En una realización no limitante, el agente complejante es  $\alpha$ -ciclodextrina en una concentración de 0-20% en moles del material de suministro. En una realización no limitante, el agente complejante es  $\beta$ -ciclodextrina en una concentración de 0-20% en moles del material de suministro. En una realización no limitante, el agente complejante es  $\beta$ -ciclodextrina sustituida en una concentración de 0-20% en moles del material de suministro. En una realización no limitante, el agente complejante es silil-CD44 (Figura 4) en una concentración de 0-20% en moles del material de suministro. En una realización no limitante, el agente complejante es alil-CD45 (Figura 5) en una concentración de 0-20% en moles del material de suministro. En una realización no limitante, el agente complejante a una concentración del 0-20% en moles en el material de suministro está incrustado en un material de silicato poroso, formando el agente complejante entre sí el material de suministro. En una realización no limitante, el material de silicato poroso es un material silíceo templado que se aproxima a la composición  $\text{SiO}_2$ . En una realización no limitante, el material de silicato poroso también es un material de área superficial elevada.

25

En una realización no limitante, un material de suministro comprende uno de un agente complejante y una funcionalidad modificadora de la adsorción. En una realización no limitante, un material de suministro comprende un agente complejante y, opcionalmente, una funcionalidad modificadora de adsorción. En una realización no limitante, un material de suministro comprende una funcionalidad modificadora de adsorción y, opcionalmente, un agente complejante. Una funcionalidad modificadora de la adsorción es cualquier funcionalidad química que modifica la interacción entre un ingrediente activo y un material de suministro, de modo que la introducción de la funcionalidad química (a) aumenta o disminuye la capacidad de almacenamiento de un material de suministro (con respecto a la capacidad de almacenamiento del material de suministro sin esa funcionalidad química)

35

- para un ingrediente activo, o (b) acelera o desacelera la liberación de un ingrediente activo desde un material de suministro (con respecto a la liberación del ingrediente activo del material de suministro sin esa funcionalidad química). Tales interacciones modificables incluyen, pero no se limitan a, unión covalente, unión dativa, unión electrostática, unión de van der Waals o unión de quelativo de un ingrediente activo apropiado. La interacción entre un ingrediente activo y una matriz que comprende un material de suministro modificado por una funcionalidad modificadora de la adsorción o un agente complejante a veces puede denominarse en este documento interacciones dinámicas del conjunto. Sin limitar las composiciones en este documento a una teoría o mecanismo particular, se contempla que las interacciones dinámicas de conjunto entre el material de suministro y el ingrediente activo permiten que los materiales de suministro (por ejemplo, modificados) en este documento carguen ingrediente activo en exceso de lo que se esperaría para las interacciones de bloqueo y llave o anfitrión-huésped. En cuanto a las funcionalidades modificadoras de la adsorción, un ejemplo de una funcionalidad modificadora de la adsorción es uno o más grupos hidrófobos, por ejemplo, funcionalidades trimetilsililo, incorporadas en un material de suministro mediante injerto. Aunque las composiciones en este documento no están limitadas a ninguna teoría o mecanismo particular, se contempla que las funcionalidades modificadoras de adsorción que comprenden grupos hidrófobos o alifáticos en el espacio de poro del material de suministro promueven interacciones de van der Waals con ingredientes activos hidrófobos para ayudar a estabilizar los ingredientes activos hidrófobo por medio de interacciones dinámicas de conjunto. En una realización no limitante, un material de suministro comprende más de un tipo de funcionalidad modificadora de adsorción.
- Ejemplos no limitantes de materiales de suministro y sus métodos de preparación se proporcionan a continuación:

Un material de suministro de silicato que no contiene un agente complejante se puede preparar de la siguiente manera. Un procedimiento típico de síntesis requiere una relación molar de 1,00 de fuente de sílice a 114 H<sub>2</sub>O a NH<sub>4</sub>OH 8,0M (35% en peso en agua) a 0,12 bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Tetraetoxisilano (TEOS) y se utiliza como fuente de sílice. Se añade CTAB (0,84 g, 2,3 mmol) a una solución de NH<sub>4</sub>OH (17,72 g, 30% en peso, 0,15 mmol) y agua desionizada (33,4 g, 1,86 mol), y la solución se agita durante 30 minutos en un matraz cerrado. El equivalente en peso (4 g) de 19,2 mmol de TEOS se añade lentamente a la solución de base/surfactante con agitación suave. Después de agitar

durante 30 minutos, las soluciones se envejecen a 80°C, durante 4 días en un matraz cerrado. El sólido de color blanco se recoge por filtración, se lava con agua y se seca en un horno a 100°C. Siguiendo este procedimiento, la extracción del surfactante CTAB puede modificar aún más el área superficial y el tamaño de poro. En dicha extracción, se suspenden 5 g de material sintetizado en 170 mL de metanol con 30 mL de ácido clorhídrico concentrado y se somete a reflujo con agitación durante 48 horas. Después de la extracción, la muestra se recoge por filtración, se lava con metanol o una solución de bicarbonato de sodio 0,05 M, y se seca en un horno a 100°C. El material de suministro preparado por este método se denomina a veces en este documento "material de suministro A".

En otra realización, un material de suministro se puede preparar de la siguiente manera. Se prepara un material poroso de área superficial elevada, puramente silíceo, periódico según el procedimiento descrito para el material de suministro A sin agente complejante incrustado en este. El surfactante (CTAB) se elimina a continuación del material mediante calcinación a 600°C, durante 18 horas para producir un material de suministro periódico, poroso y de área superficial elevada. El material de suministro preparado mediante este método se denomina a veces en este documento "material de suministro B".

Alternativamente, un material de suministro que comprende un agente complejante 40, el agente complejante 40 que es  $\beta$ -ciclodextrina (por ejemplo) se puede preparar de la siguiente manera. Se puede preparar un material poroso de área superficial elevada periódica a partir de  $\beta$ -ciclodextrina dependiendo del % en moles de contenido de agente complejante (en este caso,  $\beta$ -ciclodextrina) deseado. Como un ejemplo no limitante, en una muestra que contiene 19,2 mmol de Si (obtenido únicamente de TEOS) y opcionalmente  $\beta$ -ciclodextrina, el contenido de  $\beta$ -ciclodextrina puede variar, por ejemplo, incluyendo 0-20% en peso de  $\beta$ -ciclodextrina. Se prepara una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (17,72 g, 30% en peso, 0,15 mmol), agua desionizada (33,4 g, 1,86 mol) y  $\beta$ -ciclodextrina (0,4 g, 10% en peso) y se agita durante 30 minutos en un matraz cerrado. Se añade lentamente TEOS (4 g, 19,2 mmol) a la solución de base/surfactante con agitación suave. Después de agitar durante 30 minutos, las soluciones se envejecen a 80°C, durante 4 días en un matraz cerrado. El sólido de color blanco se recoge por filtración, se lava con agua y se seca en un horno a 100°C. Siguiendo este procedimiento, la extracción del surfactante CTAB puede modificar aún más el área superficial y el tamaño de poro. En dicha extracción, se suspenden 5 g de material sintetizado en 170 mL de metanol con 30 mL de ácido clorhídrico

concentrado y se somete a reflujo con agitación durante 48 horas. Después de la extracción, la muestra se recoge por filtración, se lava con metanol o una solución de bicarbonato de sodio 0,05 M, y se seca en un horno a 100°C.

- 5 En otra realización, se puede preparar un material de suministro que comprende un agente complejante 40 según el procedimiento descrito para el material de suministro A. Se prepara un material poroso de área superficial elevada, puramente silíceo, que no contiene un agente complejante según el procedimiento anterior. El surfactante (CTAB) se extrae a continuación de los poros del material de la manera descrita anteriormente. Una cantidad
- 10 de este material se suspende en agua en la que se ha disuelto un agente complejante a una concentración deseada. Como ejemplo no limitante, 10 g del material puramente silíceo se puede suspender en 2 L de agua, en el que se ha disuelto 1 g de agente complejante  $\beta$ -ciclodextrina (10% en peso). Esta solución luego se calienta a reflujo durante 18 horas, tiempo durante el cual el agente complejante se difunde en los poros del material
- 15 de sílice y se injerta en la superficie. El sólido se aisló por filtración y se secó en un horno a 100 °C. Los agentes complejantes como se describen en este documento se pueden incorporar en materiales de sílice comerciales porosos de la misma manera. Como apreciará un experto en el arte, otros agentes complejantes, que incluyen, entre otros, ciclodextrinas. Por ejemplo, la  $\alpha$ -ciclodextrina y la  $\gamma$ -ciclodextrina se pueden sustituir en los
- 20 métodos anteriores para formar matrices descritas en este documento. Algunas ciclodextrinas están disponibles, por ejemplo, en Wacker Biochem Inc., Adrian, Michigan y en otros proveedores.

- En otra realización, se puede preparar un material de suministro que comprende un agente
- 25 complejante, siendo el agente complejante una  $\beta$ -ciclodextrina modificada con sililo ("silil-CD" 44, como se ilustra en la figura 4) mediante el siguiente método, ilustrado por la figura 4. Tetradecakis-2,6-O-alilcicloheptaamilosa se prepara a partir de B-ciclodextrina comercial (Alfa-Aesar, 3 g, 2,3 mmol) que reacciona con un exceso de bromuro de alilo, 21 g (0,31 mol) y con óxido de bario, 15 g (0,09 mol), hidróxido de bario, octahidrato, 15 g (0,09 mol)
  - 30 en dimetilsulfóxido, 75 ml y dimetilformamida, 75 ml, a temperatura ambiente durante 48 horas bajo nitrógeno. La mezcla de reacción se enfría y se añaden lentamente 60 ml de hidróxido de amonio con agitación continua. Después de 20 minutos, esta mezcla se añade a 500 ml de cloroformo y las sales inorgánicas se precipitan completamente mediante la adición de hexanos. La fase orgánica se lava con 5 x 50 ml de agua, se seca sobre sulfato
  - 35 de sodio; el disolvente se eliminó al vacío, y el aceite resultante se aplicó a una columna

de gel de sílice, y se eluyó con acetato de etilo: cloroformo (100% CHCl<sub>3</sub>, 20% 40%, 60%, v/v). Esto produjo 3,2 g de un sólido de color blanco, 71% de rendimiento. La tetradecakis-2,6-di-O-(3-trietoxipropil) cicloheptaamilosa (en lo sucesivo, denominada, "silil-CD" 44) se prepara disolviendo primero 2,57 g de tetradecakis-2,6-O-alilcicloheptaamilosa en 50 mL de THF anhidro y se añaden a esta mezcla 51,4 mL de trietoxisilano. A esta mezcla se le añaden 2 mg de catalizador Cp<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> en una solución de 1 mg/mL en THF. La solución resultante se somete a reflujo en nitrógeno durante 72 horas, y se recupera silil-CD44 concentrando la mezcla de reacción a vacío hasta que no queda trietoxisilano. El aceite incoloro resultante de silil-CD 44 (ilustrado en la figura 4) se recupera en rendimiento cuantitativo y se usa directamente sin purificación adicional.

A continuación, se puede preparar un material poroso de área superficial elevada periódica a partir de silil-CD de la siguiente manera dependiendo del % en moles de contenido de silil-CD deseado. Un procedimiento típico de síntesis requiere una relación molar de 1,00 fuente de sílice a 114 H<sub>2</sub>O a NH<sub>4</sub>OH 8,0 M (35% en peso en agua) a 0,12 bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Tetraetoxisilano y silil-CD se utilizan como fuentes de sílice. Los materiales de suministro se preparan con TEOS a silil-CD en relaciones molares de Si de 1/0, 0,9/0,1, 0,75/0,25, 0,50/0,50, y 0,25/0,75. Se añade CTAB (0,84 g, 2,3 mmol) a una solución de NH<sub>4</sub>OH (17,72 g, 30% en peso, 0,15 mmol) y agua desionizada (33,4 g, 1,86 mol), y la solución se agita durante 30 minutos en un matraz cerrado. Una mezcla de TEOS y silil-CD correspondiente a la fracción molar apropiada, con un total de 19,2 mmol de Si (por ejemplo, 3g (14,4 mmol) de TEOS y 1,47 g (4,8 mmol) de silil-CD para relación 0,75/0,25) se añade lentamente a la solución de base/surfactante con agitación suave. Después de agitar durante 30 minutos, las soluciones se envejecen a 80°C, durante 4 días en un matraz cerrado. El sólido de color blanco se recoge por filtración, se lava con agua y se seca en un horno a 100°C. Siguiendo este procedimiento, el área superficial y el tamaño de poro se pueden modificar adicionalmente extrayendo el surfactante CTAB. En dicha extracción, se suspenden 5 g de material sintetizado en 170 mL de metanol con 30 mL de ácido clorhídrico concentrado y se somete a reflujo con agitación durante 48 horas. Después de la extracción, la muestra se recoge por filtración, se lava con metanol o una solución de bicarbonato de sodio 0,05 M, y se seca en un horno a 100°C. El material de suministro preparado mediante este método se denomina a veces en este documento "material de suministro C".

En otra realización, se puede preparar un material de suministro que comprende un agente

complejante, siendo el agente complejante una  $\beta$ -ciclodextrina modificada con alilo ("alil-CD" 45 como se ilustra en la figura 5) mediante el siguiente método. La tetradecakis-2,6-O-alilcicloheptaamilosa se prepara a partir de  $\beta$ -ciclodextrina comercial agitando 5,68 g (5 mmol) de  $\beta$ -ciclodextrina en 300 mL de una mezcla 1: 1 de DMF y DMSO con 29,25 mL (350 mmol) de bromuro de alilo, 17,1 g de hidróxido de bario (160 mmol) y 15,3 g de óxido de bario (160 mmol) durante 48 horas a temperatura ambiente. Cuando se completa la reacción, se añaden 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  acuoso y se agita durante 30 minutos con la mezcla de reacción. A la mezcla se le añaden 300 mL de  $\text{CHCl}_3$  y 100 mL de hexanos. La fase acuosa se separa de la fase orgánica y la fase orgánica se lava 4 veces con 250 mL de agua DI y 2 veces con 250 mL de salmuera saturada. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio durante 10 minutos y se concentra al vacío para producir un aceite de color amarillo pálido. El aceite se purifica adicionalmente mediante cromatografía en columna sobre una columna de sílice, primero enjuagando con  $\text{CHCl}_3$  puro y luego recogiendo la fracción de tetradecakis-2,6-O-alilcicloheptaamilosa pura con  $\text{EtOAc}/\text{CHCl}_3$  1:1. Se obtiene un rendimiento del 43% del compuesto puro después de concentrar el eluyente al vacío. El compuesto resultante es alil-CD 45, como se ilustra en la figura 5.

A continuación, se puede preparar un material poroso de área superficial elevada periódica a partir de alil-CD 45 de la siguiente manera dependiendo del % en moles del contenido de alil-CD deseado. Como ejemplo no limitante, en una muestra que contiene 19,2 mmol de Si (obtenido únicamente de TEOS) y opcionalmente alil-CD, el contenido de alil-CD puede variar, por ejemplo, incluyendo 0% en moles, 2,5% en moles (0,48 mmol), o 10% en moles (1,92 mmol) de alil-CD. Se prepara una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (17,72 g, 30% en peso, 0,15 mmol) y agua desionizada (33,4 g, 1,86 mol) y se agita durante 30 minutos en un matraz cerrado. Una mezcla de TEOS y alil-CD correspondiente a la fracción molar deseada, con un total de 19,2 mmol de Si (por ejemplo, 4 g (19,2 mmol) de TEOS y 0,81 g (0,48 mmol) de alil-CD para un contenido de 2,5% en moles) se añade lentamente a la solución de base/surfactante con agitación suave. Después de agitar durante 30 minutos, las soluciones se envejecieron nuevamente a 80°C, durante 4 días en un matraz cerrado. El sólido de color blanco se recoge por filtración, se lava con agua y se seca en un horno a 100°C. Siguiendo este procedimiento, el área superficial y el tamaño de poro se pueden modificar adicionalmente extrayendo el surfactante CTAB. En dicha extracción, se suspenden 5 g de material sintetizado en 170 mL de metanol con 30 mL de ácido clorhídrico concentrado y se somete a reflujo con agitación durante 48 horas. Después de la extracción, la muestra se recoge por filtración, se lava con metanol o una solución de

bicarbonato de sodio 0,05 M, y se seca en un horno a 100°C.

Un material de suministro basado en sílice que comprende funcionalidades modificadoras de la adsorción se puede preparar de la siguiente manera, siendo las funcionalidades modificadoras de la adsorción funcionalidades de trimetilsililo. Se prepara un material poroso de área superficial elevada, puramente silíceo, periódico según el procedimiento descrito para material de suministro A. El surfactante (CTAB) se extrae después de los poros del material de la manera descrita previamente. Una cantidad, 10 g, de este material se suspende en 250 mL de tolueno anhidro en un matraz bajo una atmósfera inerte. A esta mezcla se le añaden 10 mL de trimetilclorosilano, que puede comprarse en Alfa-Aesar. La mezcla de reacción se somete a reflujo durante 18 horas para injertar las funcionalidades de trimetilsililo en la sílice. La mezcla de reacción luego se enfría y el sólido se recupera por filtración, se lava con hexanos y se seca en un horno a 100 °C. Por lo tanto, este procedimiento da como resultado un material con tamaño de poro y superficie similares a la sílice precursora, pero paredes modificadas alifáticamente, lo que permite interacciones dinámicas de conjunto (incluido, por ejemplo, un potencial químico modificado) de la matriz con ingredientes activos hidrófobos tales como 1-MCP en comparación con su interacción con el material original no modificado.

Un material de suministro a base de carbono modificado con funcionalidades modificadoras de la adsorción se puede preparar de la siguiente manera, dando como resultado un material de suministro modificado hidrofílicamente. Se puede comprar un carbono activado comercial, NORIT A®, de Fisher Scientific. Tal como se recibió, el material tiene un área superficial de 1146 m<sup>2</sup>/g. Una cantidad, 10 g, de este material se suspende en 100 mL de ácido nítrico al 70% en agua. A continuación, la mezcla se somete a reflujo durante 18 horas, tiempo durante el cual los gases de color marrón rojizo evolucionan durante la oxidación de la superficie del carbono. Después de que se completa la reacción, el sólido se recupera por filtración y se lava con agua hasta que el pH del agua de lavado sea neutro. Luego el sólido se seca a 100 °C. Este procedimiento da como resultado un material con un tamaño de poro y superficie más pequeños que el carbón activado original, pero con paredes hidrofílicamente modificadas, lo que permite interacciones dinámicas de conjunto (incluido, por ejemplo, un potencial químico modificado) de la matriz con ingredientes activos hidrófobos tal como 1 -MCP en comparación con su interacción con el material original no modificado. Se midió que el área de superficie después de dicho tratamiento era 1001 m<sup>2</sup>/g.

El material de suministro puede estar compuesto de un polímero, material inorgánico, material orgánico o híbrido del mismo. En una realización no limitante, el polímero, el material orgánico inorgánico, orgánico o híbrido inorgánico-orgánico comprende 0-99,99% en peso de la matriz. En una realización no limitante, el polímero, el material inorgánico, el material orgánico o el material híbrido de la matriz pueden ser un material inerte, que no interactúa químicamente con el (los) ingrediente (s) activo (s) de la matriz. En realizaciones alternativas, un ingrediente activo puede experimentar interacciones fisicoquímicas significativas con la superficie química inerte, interna y/o externa, de un material de suministro inerte. En una realización no limitante, el polímero, material inorgánico, material orgánico o material híbrido de la matriz puede ser un material químicamente activo, que interactúa químicamente con el (los) ingrediente (s) activo (s) de la matriz.

Diferentes opciones de agentes de templado o surfactantes dado el control variable sobre el tamaño de poro, el volumen de poro, la periodicidad y el área de superficie química de los materiales de suministro resultantes. Algunos agentes de templado o surfactantes de este tipo incluyen, pero no se limitan a, cualquier compuesto de haluro de tetraalquilamonio con grupos alquilo de C1-C18, en el que el haluro es Cl, Br o I; cualquier compuesto de hidróxido de tetraalquilamonio con grupos alquilo de C1-C18; cualquier compuesto de alquiltiol, tipificado por dodecilsulfato de sodio (SDS) con una "cabeza" de tiol y una "cola" de alquilo de C1-C18; cualquier sal de ácido carboxílico o carboxilato, tipificada por laurato de sodio, con una "cabeza" de ácido carboxílico o carboxilato y una "cola" de alquilo de C1-C18; cualquier amina alifática voluminosa o sal de amonio, tipificada por hidróxido de adamantilamonio, que contiene cualquier grupo cíclico, bicíclico, tricíclico o espirocarbono de C4-C18; cualquier mono-, di- o triglicérido, tipificado por tristerina, incluyendo una "cabeza" de éster y una "cola" de alquilo, alqueno o alquino de C1-C36, y cualquier metilo, éster, propilo o éster de isopropilo que surja de la esterificación o saponificación de los mismos. En comparación con los efectos de templado de CTAB en la construcción de un material mesoporoso basado en organosilicio periódico, el área de superficie química y la estructura de poros variarán según el tamaño y los efectos de aglomeración del agente de templado individual o surfactante empleado en la síntesis como se describió anteriormente.

En una realización no limitante, el material de suministro 100 es un material sólido o portador sólido tal como el tipificado por materiales de carbono nanoporosos,

macroporosos, mesoporosos y microporosos, materiales orgánicos templado de un tipo ejemplificado por carbono mesoporoso, materiales de carbono extruidos o peletizados, materiales de carbono activados por vapor, materiales de carbono oxidado o materiales de carbono tratados con ácido o base. En una realización no limitante, el material de suministro tiene una composición elemental indistinguible de la de ceniza. En una realización no limitante, el material de suministro tiene una composición elemental indistinguible de la de los almacenes de cenizas y/o libera un vapor o gas. En una realización no limitante, el material de suministro tiene una composición elemental indistinguible del biochar, carbonilla u hollín. En una realización no limitante, el material de suministro que tiene una composición elemental indistinguible de la de biochar, carbonilla o hollín almacena y/o libera un vapor o gas. En una realización alternativa, un material de suministro 300 puede incluir, pero no se limita a, silicatos nanoporosos, macroporosos, microporosos o mesoporosos, o híbridos de organosilicatos. En una realización no limitante, el material de suministro tiene una composición elemental indistinguible de la de arena. En una realización no limitante, el material de suministro que tiene una composición elemental indistinguible de la de las reservas de arena y/o libera un vapor o gas. En una realización alternativa, los materiales de suministro basados en carbono y los materiales de suministro de silicato se combinan, por ejemplo, mezclando una combinación de dos o más tipos de materiales de suministro.

20

En una realización no limitante, los materiales de suministro 100 y 300 son materiales sólidos. En una realización no limitante, los materiales de suministro porosos 100 y 300 también son materiales de área superficial elevada. En una realización no limitante, un material de área superficial elevada es un material con un área superficial química total, interna y externa, de al menos aproximadamente  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . En algunas realizaciones, un material de área superficial elevada es un material con un área superficial química total, interna y externa, de al menos aproximadamente  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . En algunas realizaciones, un material de área superficial elevada es un material con un área superficial química total, interna y externa, de al menos aproximadamente  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . En algunas realizaciones, un material de área superficial elevada es un material con un área superficial química total, interna y externa, de al menos aproximadamente  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ . En algunas realizaciones, un material de área superficial elevada es un material con un área superficial química total, interna y externa, mayor que aproximadamente  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . En algunas realizaciones, un material de área superficial elevada es un material con un área de superficie química total, interna y externa, de al menos aproximadamente  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . En algunas realizaciones, un

material de área superficial elevada es un material con un área superficial química total, interna y externa, mayor que aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g. En algunas realizaciones, un material de área superficial elevada es un material con un área de superficie química total, interna y externa, mayor que aproximadamente 2000 m<sup>2</sup>/g. Los términos "área de superficie química total, interna y externa", "área de superficie química" y "área superficial" se usan indistintamente en este documento. Los expertos en el arte conocerán métodos para determinar el área total de la superficie química, interna y externa, por ejemplo, usando el análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET).

En una realización no limitante, un material poroso es un material con un diámetro de microporos mayor que aproximadamente 0,1 nm. En una realización no limitante, un material poroso es un material con un diámetro de microporos mayor que aproximadamente 1 nm. En una realización no limitante, un material poroso es un material con un diámetro mesoporoso entre aproximadamente 2 nm y aproximadamente 5 nm. En algunas realizaciones, un material poroso es un material con un diámetro promedio de poro mayor que 4 nm. En algunas realizaciones, un material poroso es un material con un diámetro promedio de poro mayor que 6 nm. En una realización no limitante, un material de suministro poroso es un material con un volumen interno vacío mayor que 0,1 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro poroso es un material con un volumen interno vacío mayor que 0,5 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material poroso es un material con un volumen interno vacío mayor que 1 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material poroso es un material con un volumen interno vacío mayor que 1,5 cm<sup>3</sup>/g. Como se usa en este documento, los términos "volumen vacío interno" y "volumen de poro" se pueden usar indistintamente.

25

En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono comprende una o más de las siguientes propiedades: una densidad en el intervalo de 0,1 – 3 g/cm<sup>3</sup>; un volumen de poro en el intervalo de 0,1 – 1,5 cm<sup>3</sup>/g; un área superficial en el intervalo de 500-4000 m<sup>2</sup>/g; contenido de humedad en el intervalo de 0-30%; y un número de yodo en el intervalo de 0-1200 mg/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,6 a

aproximadamente 1,0 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,15 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,3 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 g/cm<sup>3</sup>. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3000 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 2000 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 800 a aproximadamente 1200 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un área superficial en el intervalo de

aproximadamente 800 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un contenido de humedad en el intervalo de 0 a aproximadamente 2%. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un contenido de humedad en el intervalo de 2 a aproximadamente 5%. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un contenido de humedad en el intervalo de 5 a aproximadamente 15%. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un contenido de humedad en el intervalo de 15 a aproximadamente 25%. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un contenido de humedad en el intervalo de 25 a aproximadamente 50%. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un contenido de humedad en el intervalo de 50 a aproximadamente 100%. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un número de yodo en el intervalo de aproximadamente 0-500. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un número de yodo en el intervalo de aproximadamente 500-1000. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un número de yodo en el intervalo de aproximadamente 1000-1500. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,1 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 1,5 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 1,5 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,7 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 1,5 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro a base de carbono tiene un volumen de poro de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 1,5 cm<sup>3</sup>/g.

25

En una realización no limitante, un material de suministro de silicato comprende una o más de las siguientes propiedades: un tamaño de partícula de 5nm a 5mm, un volumen de poro de 0,5-5 cm<sup>3</sup>/g, un área superficial de 0,01-2000 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato comprende una o más de las siguientes propiedades: un tamaño de poro de 60 Å, un diámetro medio de partícula de 63-200 µm, un volumen de poro de 0,7-0,85 cm<sup>3</sup>/g, un área superficial de 480 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un

35

- material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un
- 5 material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de
- 10 aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1500 a aproximadamente 2500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un
- 15 material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 5 nm
- 20 a aproximadamente 1000 nm. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 500 nm. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 1000 nm. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un tamaño de partícula de
- 25 aproximadamente 50 nm a aproximadamente 1000 nm. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 10 µm. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 5mm. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un tamaño de
- 30 partícula de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 0,5mm. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,1 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 10 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 5 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de
- 35 suministro de silicato tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup>/g a

aproximadamente 2 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 2 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 10 cm<sup>3</sup>/g. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un espaciado en D de aproximadamente 3,5 Å a 4,05 Å. En una realización no limitante, un material de suministro de silicato tiene un espaciado en D de aproximadamente 3,0 Å a 4,5 Å.

En algunas realizaciones, los parámetros de almacenamiento y liberación de las matrices descritas en este documento pueden estar influenciados por una combinación de interacciones químicas y fisicoquímicas entre el ingrediente activo y el material de suministro. En una realización no limitante, los parámetros de almacenamiento y liberación están influenciados por interacciones químicas entre un agente complejante incrustado del material de suministro y el ingrediente activo y/o equilibrios de adsorción/desorción entre el ingrediente activo y la superficie química inerte, interna o externa, del material de suministro. Las características del material de suministro también se pueden modificar para permitir diferentes cargas de peso del ingrediente activo. En este documento se contempla que las propiedades del material incluyendo, pero no se limitan a, el área de superficie química específica, el diámetro de poro, el tamaño de partícula y el volumen de poro del material de suministro influyen y/o controlan la capacidad de peso del almacenamiento de matriz y la velocidad de liberación de la matriz del ingrediente activo. También se contempla en este documento que la hidrofobicidad, hidrofiliidad, potencial químico, potencial zeta, acidez, basicidad, funcionalización de superficie y densidad de grupo funcional superficial de un material de suministro influye y/o controla la capacidad de peso del almacenamiento de matriz y la velocidad de liberación desde el matriz del ingrediente activo. Los materiales de suministro se pueden seleccionar en función del área de superficie química específica, el diámetro de poro y el volumen de poro del material de suministro con el fin de controlar la capacidad de peso del almacenamiento de la matriz y la velocidad de liberación de la matriz del ingrediente activo. Además, cambiar o modificar el área de superficie y/o el tamaño de poro del material de suministro da como resultado otros materiales de suministro, ofrece una capacidad de almacenamiento única y velocidad de liberación por combinación de material de suministro e ingrediente activo. Por ejemplo, los agentes complejantes incrustados en un material de suministro pueden introducir interacciones químicas específicas entre el agente complejante y el ingrediente activo que retardan o aceleran la velocidad de liberación del ingrediente activo, en relación con la velocidad de

liberación del ingrediente activo desde una matriz que comprende el ingrediente activo y un material de suministro no modificado y/o relativo a la velocidad de liberación del ingrediente activo a partir de un complejo de solo el agente complejante y el ingrediente activo. Alternativamente o, además, las funcionalidades modificadoras de adsorción en el material de suministro pueden modificar el potencial químico del material de suministro (con respecto al potencial químico de un material poroso y/o de área superficial elevada solo o con respecto al potencial químico de una funcionalidad modificadora de adsorción sola) habilitando las interacciones dinámicas de conjunto entre la funcionalidad modificadora de adsorción y el ingrediente activo. En cualquiera de estos ejemplos, la suma de interacciones químicas y fisicoquímicas dentro de un material de suministro, modificadas o no modificadas por ya sea agentes complejantes o funcionalidades modificadoras de la adsorción, permite que el material de suministro cargue ingrediente activo en exceso de lo que se esperaría de interacciones estequiométricas entre un agente complejante y un ingrediente activo.

15

En general, una interacción molecular anfitrión-huésped de  $\alpha$ -ciclodextrina y 1-MCP tiene una constante de unión  $\gg 1$ . Estos complejos moleculares anfitrión-huésped bloquean o retienen parcialmente el 1-MCP en la estructura de la jaula o cavidad de la  $\alpha$ -ciclodextrina, y no pueden controlar la liberación de 1-MCP como lo hacen las matrices descritas en este documento. Además, un complejo molecular anfitrión-huésped de  $\alpha$ -ciclodextrina y 1-MCP en general tiene una estequiometría 1: 1, mientras que las matrices descritas en este documento permiten una capacidad de carga más alta que lo que se esperaría simplemente de una formación de complejos molecular. Para matrices que comprenden agentes complejantes, por ejemplo, la capacidad de peso para un ingrediente activo puede cambiar con la interacción de (a) y (b), donde (a) = concentración variable de agentes complejantes incrustados en un material de suministro, y (b) = área de superficie variable del material de suministro. Las modificaciones de (a) y (b) por separado no predicen la capacidad de peso ni la velocidad de liberación del ingrediente activo de la matriz a priori. Por ejemplo, la interacción de al menos los parámetros (a) y (b) permite la ventaja de proporcionar una capacidad de peso única y una velocidad de liberación del ingrediente activo para composiciones únicas del material de suministro. El material de suministro también se puede modificar de otras formas para controlar el almacenamiento y la liberación de un ingrediente activo a partir de las matrices descritas en este documento.

35 La figura 2 muestra una sección transversal de una realización ilustrativa no limitante de

una matriz 200 que comprende un ingrediente activo 20 y un material de suministro 100. Como se muestra en la figura 2, la matriz 200 comprende un material de suministro poroso 100 y un ingrediente activo 20. En la realización ilustrada por la figura 2, la matriz 200 contiene al menos un macroporo 10, al menos un mesoporo 11, y al menos un microporo 12. En una realización no limitante, al menos uno de los macroporos 10, mesoporos 11 y microporos 12 almacena el ingrediente activo 20. La matriz 200 ilustra el ingrediente activo 20 almacenado en los macroporos 10 y los mesoporos 11 de la matriz 200. Los microporos 12 también pueden almacenar el ingrediente activo 20. Como la figura 2 es un ejemplo no limitante y no está dibujado a escala, se debe observar que pueden conseguirse otras concentraciones de almacenamiento del ingrediente activo 20 en la matriz 200 mediante las realizaciones de la invención contempladas en este documento. Además, también se contemplan diferentes posiciones del ingrediente activo 20 dentro de los poros 10, 11, 12 de la matriz 200. En una realización no limitante, el ingrediente activo 20 es un ciclopropeno. En una realización no limitante, el ingrediente activo 20 es 1-MCP.

15

La figura 2 también ilustra el ingrediente activo 21. El ingrediente activo 21 es el mismo ingrediente activo que el ingrediente activo 20; sin embargo, el ingrediente activo 21 se ha liberado de la matriz 200. Como se discute adicionalmente a continuación, una ventaja de la matriz 200 descrita en este documento es que permite y/o se puede configurar para la liberación prolongada, acelerada o controlada de ingredientes activos.

20

En una realización no limitante, una matriz 200 como se describe en este documento comprende un material de suministro 100 y un ingrediente activo 20. Las matrices descritas en este documento pueden permitir el acceso a nuevas cinéticas de liberación de ingrediente activo y aumentar la capacidad del material para ingredientes activos gaseosos en comparación con, por ejemplo, complejos anfitrión-huésped previamente conocidos y adsorbentes de ingrediente activo. Las matrices en este documento se pueden configurar para la liberación controlada de al menos un ingrediente activo. En una realización no limitante, el al menos un ingrediente activo está en fase vapor o fase gaseosa. Aunque no se ilustra, las matrices que comprenden un material de suministro y un ingrediente activo 20 también se pueden formar con el material de suministro 300. En una realización no limitante, la matriz comprende un material de suministro 300, el material de suministro que comprende uno o más agentes complejantes 40 en una concentración de 0-50% en moles del material de suministro total, comprendiendo la matriz además al menos un ingrediente activo 20.

35

La figura 6 muestra un ejemplo de una vista interna de un poro 61 de una matriz 600, comprendiendo la matriz un material de suministro 300 poroso (de la figura 3, por ejemplo), agente complejante 40 y el ingrediente activo 20. Un agente complejante 40 encapsulante  
 5 del ingrediente activo 20 se muestra como complejo 42. En una realización no limitante, el agente complejante está incrustado en el material de suministro 300 poroso. En una realización no limitante, el material de suministro 300 comprende un agente complejante 40, un material poroso y de área superficial elevada, al menos un agente complejante 40 incrustado en un poro 61 del material poroso y de área superficial elevada. En una  
 10 realización no limitante, el material de suministro 30 es un material de área superficial elevada. Los materiales de suministro que comprenden agentes complejantes 40 pueden combinar la interacción anfitrión-huésped molecular, por ejemplo, con un equilibrio de adsorción/desorción en la superficie del material, dando como resultado un almacenamiento único y parámetros de liberación controlables. Las características del  
 15 material de suministro, por ejemplo, una cantidad o un porcentaje en peso de agente complejante que comprende el material de suministro, se pueden modificar para proporcionar una liberación deliberadamente acelerada o deliberadamente desacelerada del ingrediente activo. Una ventaja del material de suministro modificable como se describe en este documento es que la velocidad total de liberación de un ingrediente activo es única  
 20 para la composición química y fisicoquímica del material de suministro. Sin embargo, con respecto a los agentes complejantes, debe observarse que la figura 6 es solamente ilustrativa, y que los complejos 42 no están necesariamente presentes en las matrices descritas en este documento. En algunas realizaciones, una matriz comprende un material de suministro que no contiene un agente complejante, y un ingrediente activo.

25

En algunas realizaciones, la formación de complejos de un ingrediente activo 20 con un agente complejante 40 se puede lograr usando diversos clatratos, compuestos de jaula, complejos anfitrión-huésped, compuestos de inclusión, compuestos de intercalación, grupos aromáticos, grupos alifáticos, surfactantes de templado y aductos. Los clatratos, los  
 30 compuestos de la jaula, los complejos anfitrión-huésped, los compuestos de inclusión, los compuestos de intercalación, los grupos aromáticos, los surfactantes de templado y los aductos se pueden incrustar en un material poroso tal como sílice macroporosa, mesoporosa o microporosa o partículas de sílice no porosas. Los complejos que comprenden un agente complejante y el ingrediente activo pueden liberar un ingrediente  
 35 activo atrapado (en el vacío del poro 61, por ejemplo) por encima de una temperatura a la

que el complejo se vuelve inestable en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, los complejos pueden liberar un ingrediente activo atrapado (en el vacío del poro 61 y, posiblemente eventualmente fuera de la matriz, por ejemplo) tras la deshidratación, o cuando el complejo cae por debajo de una concentración dada de agua.

5

En algunas realizaciones, el ingrediente activo puede estar presente en el material de suministro en hasta aproximadamente 25% en peso de la matriz global. La capacidad de almacenamiento para un ingrediente o ingredientes activos se puede adaptar de forma única en las matrices descritas en este documento en función de al menos (a) la naturaleza  
10 del ingrediente activo empleado, incluyendo, pero sin limitarse a, hidrofobicidad, peso molecular y punto de ebullición de el ingrediente activo; (b) las características fisicoquímicas del material de suministro, que incluyen, pero no se limitan a, la hidrofobicidad, el área de superficie química, la cristalinidad y/o el tamaño y volumen de poro dentro del material de suministro; y (c) las características químicas del material de  
15 suministro, que incluyen, pero no se limitan a, la hidrofobicidad o hidrofiliidad del material de suministro, el grado de funcionalización química del material de suministro (por ejemplo, grupos de ácido sulfónico, nítrico o carboxílico), el grado de oxidación del material de suministro, o el grado de funcionalización alifática y aromática del material de suministro. Por ejemplo, los materiales de suministro como se describen en este documento  
20 compuestos de 75-100% de carbono y que tienen áreas superficiales de 800-2000 m<sup>2</sup>/g se pueden cargar con 0-25% en peso de 1-MCP mediante contacto en la fase ya sea líquida o gaseosa con dicho ingrediente activo. En otra realización, un material de suministro con la composición química SiO<sub>2</sub> y con un área de superficie química de 846 m<sup>2</sup>/g se puede impregnar con 10% en peso de carvacrol para producir una matriz que suministra el  
25 carvacrol de forma controlada a lo largo del tiempo.

La preparación, el llenado o carga del material de suministro con un ingrediente activo para producir una matriz se puede realizar, por ejemplo, e incluyendo, pero no limitado a, poner en contacto directamente el material de suministro con el ingrediente activo líquido puro;  
30 poner en contacto directamente el material de suministro con una solución de cualquier tipo que contenga el ingrediente activo; poner en contacto directamente el material de suministro con un ingrediente activo en forma de gas puro; poner en contacto directamente el material de suministro con una mezcla de gases que contiene el ingrediente activo; poner en contacto directamente el material de suministro con un ingrediente activo en la fase de  
35 vapor; poner en contacto directamente el material de suministro con una mezcla de gases

que contiene el ingrediente activo en la fase de vapor.

En una realización no limitante, la concentración de un ingrediente activo en la matriz se puede controlar mediante la manera en la que se introduce el ingrediente activo en la matriz. Un ingrediente activo con un punto de ebullición elevado, por ejemplo  $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se puede disolver en un disolvente compatible con un punto de ebullición bajo, por ejemplo  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y suspenderse con un material de suministro sólido para dispersar uniformemente el ingrediente activo sobre la superficie total, interna y externa, y en todo el volumen vacío total del material de suministro. En una realización no limitante, el volumen de una solución que contiene, por ejemplo, aproximadamente 0,01 - 30% en peso del ingrediente activo, con relación al peso del material de suministro, puede ser igual al volumen sólido total del material de suministro de manera que el efecto "mecha" atrae el ingrediente activo hacia los poros del material de suministro, distribuyéndolo de manera efectiva por toda la matriz. Dicha técnica algunas veces puede denominarse en este documento "impregnación de humedad incipiente". En este y otros métodos en los cuales el ingrediente activo se carga en el material de suministro a través de una solución en otro disolvente, entonces se puede evaporar un disolvente de bajo punto de ebullición ya sea a través del secado, calentamiento o vacío dinámico. En una realización no limitante, el ingrediente activo se puede incorporar en el material de suministro mediante injerto químico. Por ejemplo, un ingrediente activo se puede disolver en un disolvente compatible en una concentración de 0,01 - 25% en peso, con respecto al material de suministro. El material de suministro luego se puede suspender con esta solución durante un tiempo, durante el cual el ingrediente activo se injerta en sitios químicamente disponibles en el material de suministro. El exceso de solución se puede eliminar por filtración de la matriz sólida, dando como resultado una matriz con una concentración controlada del ingrediente activo. Los expertos en el arte conocerán otros métodos apropiados para cargar el material de suministro con el ingrediente activo para llegar a las composiciones descritas en este documento.

El tratamiento de la matriz preparada, llena o cargada después de dicha preparación puede producirse a través de, pero no se limita a, la eliminación del exceso de ingrediente activo mediante vacío, destilación, evaporación o purga; eliminación del exceso de disolvente por vacío, destilación, evaporación o purga; aislamiento de la matriz bajo atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno, para preservar la naturaleza del ingrediente activo; aislamiento de la matriz a bajas temperaturas, por ejemplo  $-30^{\circ}\text{C}$ , para preservar la naturaleza del ingrediente activo y/o prevenir o retardar la liberación del ingrediente activo de la matriz;

humedeciendo la matriz con agua a una temperatura elevada (20°C o más) para acelerar la liberación del ingrediente activo; y otros métodos. Si bien tales tratamientos pueden aumentar o disminuir la velocidad inherente de liberación del ingrediente activo de la matriz, estos tratamientos no destruyen las ventajas fundamentales de la matriz.

5

Las matrices se pueden incorporar en una estructura, por ejemplo, materiales no tejidos, tejidos, sustratos recubiertos, sustratos impregnados, diversas formas de papel, cartón, productos de papel, derivados de papel, tejidos, fibras, películas, telas y revestimientos. Las matrices también se pueden incorporar a una estructura tal como madera, metal, arcillas, pulpa, plásticos y otros materiales comúnmente usados para plantar, encapsular, enviar, cosechar, embalar, almacenar y soportar productos. Las estructuras se pueden formar a partir de materiales naturales, materiales sintéticos o una combinación de los mismos. Otras estructuras pueden incluir dispersiones, formadores de espuma, espumas, polvos, escamas, pellas o similares. En algunas realizaciones, las matrices se pueden incorporar en una estructura a través de moldeo por compresión, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, centrifugado en seco, hilado por fusión, hilado en húmedo, fundición en solución, secado por pulverización, hilado por disolución, soplado de película, calandrado, moldeo rotacional. moldeo por inyección de polvo, thixomolding y otros diversos métodos.

20

Las matrices se pueden incorporar en una bolsita, inserto, pintura, gel, recubrimiento, polvo o encerrados en una cápsula, compartimento o recipiente con el fin de venderlos y facilitar su uso para la aplicación. Estos medios de aplicación se pueden aplicar a cualquier escala de espacio de tratamiento o aplicación de ingrediente activo, y se pueden adaptar al compartimento o recipiente particular de producto objetivo. En una realización no limitante, este material puede estar encerrado en un recipiente, o "cápsula", que, al romperse un sello, serviría para liberar el ingrediente activo. La cápsula puede ser de plástico u otro material apropiado.

30 En una realización no limitante, la matriz se incorpora en una estructura o factor de forma al ser sellada dentro de la estructura o factor de forma. En una realización no limitante, la estructura o el factor de forma está compuesto por un material que es uno o más de los alimentos seguros, no absorbentes, permeables al aire (pero no necesariamente porosos). En una realización no limitante, la una o más de las estructuras seguras para alimentos, no absorbentes, permeables al aire (pero no necesariamente porosas) comprende una bolsita.

35

En una realización no limitante, la bolsita es porosa. En una realización, el material de suministro se carga con el ingrediente activo antes de ser depositado y sellado en una bolsita. Por ejemplo, la bolsita se puede preparar depositando la composición en la bolsita y luego sellando la bolsita.

5

En una realización no limitante, un material de bolsita comprende uno de entre un material de polipropileno, material de polietileno (por ejemplo, TYVEK™) y un material basado en celulosa. En una realización no limitante, la medición de la porosidad de Gurley Hill de un material de bolsita es 45-60 s/100 cm<sup>2</sup>-in. En algunas realizaciones, la estructura que

10 comprende la matriz o los medios para contener, encapsular, revestir o recubrir el material pueden modular adicionalmente las propiedades de liberación del ingrediente activo. En algunas realizaciones, la composición y/o la estructura que contiene la matriz en el mismo pueden transportarse en un envase herméticamente cerrado.

15 En algunas realizaciones, las composiciones en este documento se pueden usar como aditivos para el suelo. En una realización no limitante, las matrices discutidas en este documento pueden usarse o incorporarse en sistemas de refrigeración y otros compartimentos fríos, sistemas de filtración de refrigeración y similares.

20 La velocidad de liberación del (de los) ingrediente (s) activo (s) a partir de la matriz descrita en este documento se puede controlar de diversas maneras, algunas de las cuales se analizan anteriormente. La velocidad de liberación también se puede ver afectada, por ejemplo, variando la concentración del ingrediente activo en la matriz. La velocidad de liberación también puede verse afectada, por ejemplo, modificando ciertas características

25 del material de suministro, por ejemplo, variando el tamaño de las partículas del material de suministro, introduciendo un aglutinante, aceite u otra forma de encapsulación, incluyendo, pero no limitado a la encapsulación usando un hidrogel o polímero, variando la estructura química, el tamaño o la composición de carbohidratos u otras moléculas orgánicas que se pueden injertar en el material de suministro, o variando la naturaleza o la

30 proporción de surfactantes de templado añadidos al material. La velocidad de liberación también puede verse afectada, por ejemplo, mezclando una combinación de dos o más materiales de suministro con diferentes composiciones con respecto a cualquiera de las variables anteriores.

35 En algunas realizaciones, la velocidad de liberación o cantidad de liberación también se

puede controlar seleccionando una cantidad deseada del material o composición de suministro. Por ejemplo, en una realización no limitante, un usuario puede seleccionar una masa más pequeña de composición para una liberación más pequeña de ingrediente activo, o una masa más grande para una mayor liberación de ingrediente activo. En algunas realizaciones, la presencia de aditivos puede influir en la velocidad de liberación del ingrediente activo. Por ejemplo, la adición de un material diluyente puede modificar la velocidad de liberación, la cantidad de liberación o la concentración del ingrediente activo presente en la composición total (por ejemplo, que incluye el material diluyente). Como un ejemplo no limitante, se combina un material diluyente, se mezcla con, o se añade a una composición ya formada (por ejemplo, que comprende un material de suministro impregnado con ingrediente activo). En algunos casos, el material diluyente es un material diferente que el material de suministro usado en la composición. En algunos casos, el material diluyente puede ser el mismo material que el material de suministro usado en la composición. Como un ejemplo no limitante, un material diluyente puede ser un material a base de carbono que se mezcla mecánicamente con una composición (por ejemplo, que comprende un material de suministro a base de carbono impregnado con ingrediente activo) después de que se ha formado la composición. Como otro ejemplo no limitante, un material diluyente puede ser un carbono activado que se mezcla con una composición (por ejemplo, que comprende un material de suministro de carbono activado impregnado con ingrediente activo) después de que se ha formado la composición. Como otro ejemplo no limitante, un material diluyente puede ser un material de silicato que se mezcla con una composición (por ejemplo, que comprende un material de suministro de silicato impregnado con ingrediente activo) después de que se ha formado la composición.

En una realización no limitante, la liberación de un ingrediente activo de la matriz se puede llevar a cabo pasivamente, es decir, sin la adición de agentes externos humectantes, hidratantes o químicamente reactivos para afectar la liberación del ingrediente activo del material de suministro. En otras realizaciones, se puede obtener una liberación inicial del ingrediente activo en segundos o minutos de la matriz descrita en este documento en contacto con agua. En algunas realizaciones, la liberación de un ingrediente activo de la matriz tiene lugar en función de la temperatura. Por ejemplo, la liberación retardada se puede lograr almacenando la matriz a temperaturas muy bajas (por ejemplo, aproximadamente -20 °C o menos) hasta que se requiera la liberación. En algunas realizaciones, una liberación inicial del ingrediente activo puede retrasarse durante varias horas. En otras realizaciones, una liberación inicial del ingrediente activo puede retrasarse

durante varios días, semanas o meses. En una realización no limitante, el ingrediente activo se libera del material de suministro sin el uso de un disolvente. En una realización no limitante, después de la liberación retardada y una vez que se desea la liberación, el ingrediente activo se libera del material de suministro sin el uso de un disolvente. En una  
5 realización, el ingrediente activo 1-MCP se libera del material de suministro sin el uso de un disolvente a temperaturas entre 0°C y la temperatura ambiente, la liberación comienza de forma esencialmente instantánea después de que el material de suministro se carga con 1-MCP para formar la matriz.

10 En realizaciones en las que las matrices están en contacto, incrustadas en, incrustadas dentro o incorporadas en una estructura, la estructura puede dimensionarse apropiadamente para controlar la liberación del ingrediente activo. Las estructuras discretas, por ejemplo, pellas, escamas y polvos son ventajosas para usar en aplicaciones que requieren una dosificación medible o controlable del ingrediente activo. Las pellas y  
15 las escamas pueden ser ventajosos para diversos métodos de dispersión, por ejemplo, cuando los pellas o escamas están dispersos por un campo durante la siembra o antes de la recolección. Las películas y láminas, por ejemplo, también pueden proporcionar una dosificación medible y controlable debido a la capacidad del usuario para seleccionar una longitud deseada de película o lámina. En otras realizaciones, se puede seleccionar un  
20 área más pequeña o un volumen más pequeño de la estructura para cantidades de liberación más pequeñas de ingrediente activo. En otras realizaciones, la velocidad de liberación se puede influenciar en base a la velocidad a la que los componentes higroscópicos usados en la formación de la estructura se disuelven o se hinchan en agua. En otras realizaciones, la velocidad de liberación puede verse afectada por la velocidad a  
25 la que el agua se difunde a través de la estructura y la ubicación de la matriz dentro de la estructura.

Diversas aplicaciones para las cuales pueden usarse los ingredientes activos descritos en este documento pueden requerir diferentes cantidades de dosificación de ingrediente  
30 activo. Como se describió anteriormente, las estructuras descritas en este documento pueden proporcionar ventajosamente una dosificación selectiva. Otras aplicaciones pueden requerir diferentes dosis de ingrediente activo que se entregarán en diversos momentos. Las estructuras y composiciones descritas en este documento pueden proporcionar diversos modos de degradación, que permiten múltiples liberaciones o  
35 múltiples velocidades de liberación. Por ejemplo, en una realización no limitante, las

estructuras pueden proporcionar una liberación inicial del ingrediente activo al exponerse al aire, y una segunda liberación del ingrediente activo al entrar en contacto con la humedad o la humedad. En algunas realizaciones, las composiciones y estructuras descritas en este documento pueden proporcionar un estallido inicial o una liberación de alta concentración de ingrediente activo, seguido de una liberación de menor concentración a lo largo del tiempo. En otras realizaciones, las composiciones y estructuras descritas en este documento pueden proporcionar una liberación inicial de baja concentración a lo largo del tiempo, seguida de una liberación de alta concentración en un tiempo o condición dada.

- 10 Estos y otros aspectos se apreciarán adicionalmente al considerar los siguientes ejemplos, que están destinados a ilustrar ciertas realizaciones particulares de la invención, pero no están destinados a limitar su alcance, tal como se define en las reivindicaciones.

### **Ejemplos**

- 15 1-metilciclopropeno (1-MCP)

Aunque los ejemplos descritos a continuación están relacionados con el almacenamiento del ingrediente activo 1-MCP y su liberación de los materiales de suministro descritos en este documento, una persona experta en el arte apreciaría que los mismos o similares métodos de carga pueden ser efectivos, por ejemplo, para ciclopropeno, otros derivados de ciclopropeno, ciclopentadieno, diazociclopentadieno, derivados de los mismos y otros ingredientes activos para llegar a las matrices descritas en este documento. Estos ejemplos usan 1-MCP porque es uno de los derivados más activos del ciclopropeno que se une al sitio receptor de etileno de las plantas.

25

#### **Síntesis y generación de 1-MCP**

- Los métodos de síntesis para generar 1-MCP son conocidos en la técnica. En este documento se describen tres ejemplos de métodos conocidos para generar 1-MCP, apreciando que también se pueden emplear otros métodos para generar 1-MCP.

#### **Generación de 1-MCP: Ejemplo 1**

- 1-MCP se compra en forma de polvo como ETHYLBLOC™ (FLORALIFE®; Walterboro, Carolina del Sur), que contiene 0,14% de 1-MCP en peso. Dependiendo de la

concentración de gas 1-MCP deseada, el polvo ETHYLBLOC™ se pesa y se coloca en un matraz de vidrio que contiene agua destilada como disolvente. La solución luego se mezcla y se mantiene a temperatura ambiente, por ejemplo, a lo largo del tiempo para desarrollar la concentración deseada de gas 1-MCP. El matraz de vidrio que contiene el gas 1-MCP

5 tiene una entrada de gas y un puerto de salida para permitir un flujo continuo. La generación 1-MCP como se extrae de ETHYLBLOC™ se ha descrito en la técnica. Por ejemplo, véase “Development of a 1-Methylcyclopropeno (1-MCP) Sachet Release System,” Journal of Food Science, 2006, Vol. 71, Nr. 1; p. C1-C6, que se incorpora en este documento como referencia.

10

#### Generación de 1-MCP: Ejemplo 2

1-MCP se genera a partir de una suspensión de 1-MCP-Li en aceite mineral, que se prepara haciendo reaccionar diisopropilamida de litio (LDA) con 3-cloro-2-metilpropeno en un

15 ambiente de nitrógeno que se describe en “Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene into  $\alpha$ -Cyclodextrin,” Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(26): p. 11020-11026, que se incorpora en este documento como referencia en su totalidad. La tabla 1 resume las condiciones de reacción que se pueden usar para sintetizar 1-MCP de esta manera.

20

TABLA 1

#### Condiciones de reacción para sintetizar 1-MCP

|    |                                                         |                                                    |
|----|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 25 | Componente de la mezcla de reacción                     | LDA: 3-cloro-2-metilpropeno = 4:1 (relación molar) |
|    | Temperatura de reacción                                 | Temperatura ambiente (23°C)                        |
|    | Tiempo de reacción                                      | 1,5 horas                                          |
|    | Rendimiento (basado en 1 mol de 3-cloro-2-metilpropeno) | 60% (0,6 mol de 1-MCP)                             |

30

#### Generación de 1-MCP: Ejemplo 3

A temperatura ambiente, se bombea nitrógeno gaseoso (99,95% puro) a un recipiente de nitrógeno (351/2" x 28" x 32") (391,54/2,54 cm x 71,12 cm x 81,28 cm) que contiene polvo

35 de amida de sodio (90% -NaNH<sub>2</sub>) o polvo de diisopropilamida de litio (97% - [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>

NLi). Un recipiente de adición de polvo separado también se purga con el mismo gas nitrógeno. La purga con nitrógeno es necesaria debido a la reactividad de las bases de Lewis mencionadas anteriormente con el aire, y para eliminar cualquier contaminación antes de conducir la reacción de síntesis. En el recipiente de adición de polvo que contiene  
5 la atmósfera inerte, se añade la amida de sodio (o una concentración molar equivalente de diisopropilamida de litio) en una cantidad que varía desde 365-1100 gramos, prefiriéndose la cantidad mayor que la base de Lewis, todo el pesaje se realiza en una caja de nitrógeno con purga de nitrógeno para eliminar el oxígeno y la amenaza de ignición espontánea de la base. Es importante tener especial cuidado cuando se trabaja con dichas bases para  
10 una seguridad adecuada.

Una vez que la base de Lewis en forma de polvo se añade por completo, las aberturas en el recipiente de adición de polvo que se usaron para purgar se sellan para excluir el aire. El recipiente de adición de polvo está unido al sistema principal. El recipiente de reacción,  
15 que ya se ha purgado con nitrógeno y se ha evacuado parcialmente, se abre en el recipiente de adición de polvo para permitir que el polvo caiga dentro del recipiente de reacción con la ayuda del flujo de nitrógeno. El nitrógeno entra en el recipiente de adición de polvo durante la transferencia de la base de Lewis.

20 Después de que el polvo se transfiere al recipiente de reacción, la válvula de bola se cierra. Después de que se añade el polvo, se añade un aceite mineral ligero (secado con tamices moleculares) u otro disolvente equivalente abriendo la válvula de bola de conexión y permitiendo que se vierta en el recipiente de reacción con la ayuda del flujo de nitrógeno. La cantidad de aceite añadida durante la reacción puede variar de 1-47 litros, prefiriéndose  
25 la cantidad más alta de 47 litros. El recipiente de reacción se purga y se cierra. La temperatura del recipiente de reacción se ajusta a una temperatura entre 0°C y 75°C, y preferiblemente aproximadamente 20°C para iniciar la reacción. La temperatura puede subir o bajar calentando o enfriando la camisa con una bomba de circulación. Si se excede la capacidad de retención del recipiente, se repite el procedimiento.

30

Durante la adición de los ingredientes, los contenidos del recipiente de reacción se agitan con un mezclador de hélice, pero se deben evitar las salpicaduras de los contenidos. Después de mezclar durante 1-60 minutos, y preferiblemente durante aproximadamente 20 minutos, se añade 3-cloro-2-metilpropeno al recipiente de reacción en una cantidad que  
35 varía desde 0,15-1,0 litros. Durante la adición del 3-cloro-2-metilpropeno, se realiza una

purga continua con gas nitrógeno. El reactivo líquido 3-cloro-2-metilpropeno se añade lentamente durante un período de 20 minutos. Durante esta adición, la temperatura del recipiente de reacción se controla y se mantiene a menos de 40°C. Una vez que se añade completamente el 3-cloro-2-metilpropeno, el recipiente debe agitarse durante 1 a 30 minutos adicionales, y preferiblemente durante 15 minutos, usando el mezclador de hélice discutido anteriormente. En este ejemplo, se usa una presión del recipiente de reacción de aproximadamente dos atmósferas.

Después de que se ha hecho reaccionar el 3-cloro-2-metilpropeno, el producto final deseado, metilciclopropeno, existe como una sal de sodio. Para hacer reaccionar el resto de la base de Lewis y facilitar la liberación del producto de metilciclopropeno, se detiene la purga de nitrógeno y se añade agua que oscila entre 0,00 y 1,47 litros añadiendo el agua a presión positiva durante un período de 1 hora. Una vez que se ha añadido toda el agua, se abre una válvula de bola que conecta el recipiente con el condensador y se puede utilizar el gas de espacio de cabeza 1-MCP. La generación de 1-MCP de esta manera se describe en la Patente de los Estados Unidos No: 6,017,819, que se incorpora en este documento como referencia en su totalidad.

#### Proceso de carga

En una realización no limitante, para formar las composiciones descritas en este documento, se hace fluir una corriente de ingrediente activo gaseoso (o líquido) a una concentración conocida a través de un tubo de material de suministro usando una corriente de aire inerte (tal como  $N_2$ ) a suficiente velocidad y duración para agotar la cantidad deseada de ingrediente activo en el tubo de material de suministro. Dependiendo de la pureza del ingrediente activo, la temperatura del recipiente que contiene el ingrediente activo se puede ajustar para reducir las impurezas de la carga en el material de suministro. Por ejemplo, si el ingrediente activo tiene un punto de ebullición más bajo que las impurezas también contenidas en el recipiente, el recipiente que contiene el ingrediente activo (y las impurezas) se puede enfriar a una temperatura inferior al punto de ebullición del ingrediente activo.

#### Fabricación de matriz que comprende 1-MCP

Se describe un ejemplo no limitante de un proceso ilustrativo para fabricar matrices que

comprenden 1-MCP. Un recipiente enfriado (0 °C o menos, por ejemplo) colocado en un baño de hielo que contiene una cantidad deseada de 1-MCP está conectado a una columna de lecho empacado que contiene una cantidad deseada de suministro, por ejemplo, carbón activado (disponible como DARCO® u otros carbones comerciales). Bajo una corriente de  
 5 aire inerte (por ejemplo, N<sub>2</sub>), se fuerza una concentración conocida de vapor de 1 MCP a través de la columna de lecho empacado hasta que se ha expuesto una cantidad deseada de 1-MCP a la columna de lecho empacado para obtener el peso deseado de carga. Los materiales de suministro descritos en este documento son adsorbedores eficientes de 1-MCP. Por lo tanto, un experto en el arte apreciará que el porcentaje en peso deseado de  
 10 1-MCP en la matriz se puede lograr, por ejemplo, controlando las variables del sistema tales como la concentración de 1-MCP en la corriente de aire inerte y la masa de material de suministro en la columna de lecho empacado.

La ganancia de peso del material se puede medir después del proceso de carga para  
 15 evaluar la carga de peso final de 1-MCP en la matriz. Si se desea una carga de menor peso, se puede añadir material diluyente (en forma de material de suministro sin carga, por ejemplo). El material de la matriz resultante se puede envasar en factores de forma tales como bolsitas o "cápsulas" moldeadas por inyección, por ejemplo, para la imagen de ventas. Para retrasar la liberación o evitar la liberación de 1-MCP de la matriz (y/o factores  
 20 de forma que contienen el material), la composición resultante se puede almacenar a temperaturas frías (0°C o menos, por ejemplo) hasta que se desee la liberación.

Algunos ejemplos específicos no limitantes de diversas composiciones se proporcionan a continuación.

25

MUESTRA 1: Se obtuvo un material de carbono comercial (NORIT A®, Fisher Scientific) como un extruido de pellas de 0,8 mm. El carbono tenía un área superficial de 1146 m<sup>2</sup>/g, según lo determinado por la fisisorción de N<sub>2</sub> y el análisis BET. El material de suministro se cargó con 1-MCP (por ejemplo, disponible en forma de ETHYLBLOC™, de FloraLife®) en  
 30 la fase de vapor haciendo fluir lentamente una mezcla de nitrógeno y 1-MCP gaseoso a través de un tubo empaquetado del polvo durante 30 minutos. El análisis termogravimétrico de esta matriz recuperó un total de 14,7% en peso de 1-MCP por gramo de matriz (147 mg de 1-MCP/g de matriz).

35 MUESTRA 2: Se obtuvo un material de carbono comercial (NORIT A®, Fisher Scientific)

como un extruido de pellas de 0,8 mm. El carbono tenía un área superficial de 1146 m<sup>2</sup>/g, según lo determinado por la fisisorción de N<sub>2</sub> y el análisis BET. El carbono se modificó con ácido nítrico al 70% por reflujo de 10 g de carbono en 100 mL de ácido nítrico al 70% durante 18 horas, luego se aisló el sólido por filtración y se lavó con agua hasta que el pH  
5 fue neutro. El área superficial del carbono después de este tratamiento fue de 1001 m<sup>2</sup>/g. El material de suministro se cargó con 1-MCP (por ejemplo, disponible en forma de EthylBloc™, de FloraLife®) en la fase de vapor haciendo fluir lentamente una mezcla de nitrógeno y 1-MCP gaseoso a través de un tubo empaquetado del polvo durante 30 minutos. El análisis termogravimétrico de esta matriz recuperó un total de 10,0% en peso  
10 de 1-MCP por gramo de matriz (100 mg de matriz 1-MCP/g).

MUESTRA 3: Se obtuvo un material de carbono comercial (DARCO®, Sigma-Aldrich) como un polvo con un tamaño de partícula de malla 100. El carbono tenía un área superficial de 843 m<sup>2</sup>/g como se determinó mediante la fisisorción de N<sub>2</sub> y el análisis BET. El material de  
15 suministro se cargó con 1-MCP (por ejemplo, disponible en forma de EthylBloc™, de FloraLife®) en la fase de vapor haciendo fluir lentamente una mezcla de nitrógeno y 1-MCP gaseoso a través de un tubo empaquetado del polvo durante 30 minutos. El análisis termogravimétrico de esta muestra recuperó un total de 1,0% en peso de 1-MCP (10 mg de 1-MCP/g de matriz).

20

MUESTRA 4: Se obtuvo un material de carbono comercial (DARCO®, Sigma-Aldrich) como un polvo con un tamaño de partícula de malla 100. El carbono tenía un área superficial de 843 m<sup>2</sup>/g como se determinó mediante la fisisorción de N<sub>2</sub> y el análisis BET. El carbono se modificó con ácido nítrico al 70% por reflujo de 10 g de carbono en 100 mL de ácido nítrico  
25 al 70% durante 18 horas, luego se aisló el sólido por filtración y se lavó con agua hasta que el pH fue neutro. El área superficial del carbono después de este tratamiento fue de 846 m<sup>2</sup>/g. El material de suministro se cargó con 1-MCP (por ejemplo, disponible en forma de EthylBloc™, de FloraLife®) en la fase de vapor haciendo fluir lentamente una mezcla de nitrógeno y 1-MCP gaseoso a través de un tubo empaquetado del polvo durante 30  
30 minutos. El análisis termogravimétrico de esta muestra recuperó un 23,8% en peso de 1-MCP (238 mg de 1-MCP/g de matriz).

MUESTRA 5: Se preparó un material de silicato con la fórmula química global SiO<sub>2</sub> según el procedimiento descrito anteriormente para material de suministro A a partir de  
35 tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics). Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB,

Acros Organics) como el surfactante y no se extrajo del silicato una vez que se formó el material. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 99 m<sup>2</sup>/g, un espaciado  $d$  de 4,08 Å, y un agente complejante incrustado de un 0% en moles. El material de suministro se cargó con 1-MCP (por ejemplo, disponible en forma de EthylBloc™, de FloraLife®) en la fase de vapor haciendo fluir lentamente una mezcla de nitrógeno y 1-MCP gaseoso a través de un tubo empacado de la potencia durante 30 minutos. Esta matriz contenía 3% en peso de 1-MCP (30 mg de 1-MCP/g de matriz).

MUESTRA 6: Se preparó un material de silicato con la fórmula química global SiO<sub>2</sub> según el procedimiento descrito anteriormente para material de suministro A a partir de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics). Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como el surfactante y se extrajo del silicato una vez que el material se formó calentando a reflujo en metanol y ácido clorhídrico concentrado durante 48 horas. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 1022 m<sup>2</sup>/g, un espaciado  $d$  de 4,02 Å, y 0% en moles de agente complejante incorporado. La muestra se cargó con 1-MCP (por ejemplo, disponible en forma de EthylBloc™, de FloraLife®) en la fase de vapor al ralentizar el flujo de una mezcla de nitrógeno y 1-MCP gaseoso a través de un tubo empacado del polvo, durante 30 minutos. Esta matriz contenía 7,9% en peso de 1-MCP (79 mg de 1-MCP/g de matriz).

MUESTRA 7: Se preparó un material de silicato con la fórmula química global SiO<sub>2</sub> según el procedimiento descrito anteriormente para material de suministro A a partir de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics). Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como el surfactante y se extrajo del silicato una vez que el material se formó calentando a reflujo en metanol y ácido clorhídrico concentrado durante 48 horas. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 1022 m<sup>2</sup>/g, un espaciado  $d$  de 4,02 Å y un 0% en moles de agente complejante incrustado. El material de suministro se cargó con 1-MCP (por ejemplo, disponible en forma de ETHYLBLOC™) en la fase de vapor al ralentizar el flujo de una mezcla de nitrógeno y 1-MCP gaseoso a través de un tubo empacado del polvo durante 30 minutos. Esta matriz contenía 9,2% en peso de 1-MCP (92 mg de 1-MCP/g de matriz).

MUESTRA 8: Se preparó un material de silicato con la fórmula química global SiO<sub>2</sub> según el procedimiento descrito en material de suministro B a partir de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics). Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como el

surfactante y se eliminó por calcinación del material a 600 °C en aire estático. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 846 m<sup>2</sup>/g, un espaciado d de 4,02 Å, y un 0% en peso de funcionalidades de modificación de adsorción o agentes complejantes. El material de suministro se cargó con carvacrol (Sigma-Aldrich, 98%) en una solución en acetona a través de impregnación de humedad incipiente. La acetona se evaporó de la muestra primero bajo vacío dinámico en un aparato de rotovap convencional a 20°C, durante 30 minutos, luego calentando en un horno a 150°C, durante 30 minutos. Esta matriz contenía 10% en peso de carvacrol por gramo de matriz.

- 10 MUESTRA 9: Se preparó un material de suministro de silicato con la fórmula química global SiO<sub>2</sub> según el procedimiento descrito para material de suministro B a partir de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics). Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como el surfactante y se eliminó por calcinación del material a 600 °C en aire estático. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 846 m<sup>2</sup>/g, un espaciado d de 4,02 Å, y un 0% en peso de funcionalidades de modificación de adsorción o agentes complejantes. El material de suministro se cargó con aceite de tomillo (Sigma-Aldrich, de color blanco, FCC, FG) en una solución en acetona a través de impregnación de humedad incipiente. La acetona se evaporó de la muestra primero bajo vacío dinámico en un aparato de rotovap convencional a 20°C, durante 30 minutos, luego calentando en un horno a 150°C, durante 30 minutos. Esta matriz contenía 10% en peso de aceite de tomillo por gramo de matriz.

- MUESTRA 10: Se preparó un material de matriz mezclando mecánicamente 1 g de muestra 8 con 1 g de muestra 9 para obtener una relación 1: 1 de los ingredientes activos. La composición final de la matriz tenía la fórmula química SiO<sub>2</sub> y contenía 0,050 g de carvacrol y 0,050 g de aceite de tomillo por gramo de matriz.

- MUESTRA 11: Se preparó un material de suministro de silicato con la fórmula química global SiO<sub>2</sub> según el procedimiento descrito para el material de suministro A a partir de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics). Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como surfactante y se extrajo del silicato una vez que el material se formó calentando a reflujo en metanol y ácido clorhídrico concentrado durante 48 horas. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 1022 m<sup>2</sup>/g, un espaciado d de 4,02 Å y un 0% en moles de agente complejante incrustado. El material de suministro se impregnó con D(+)-carvona (Acros Organics, 96%) en una solución de

metanol. Para una muestra de 100 mg, se disolvieron 5 mg de carvona en 1,5 mg de metanol y se añadieron al polvo con agitación durante 30 minutos. La muestra se secó luego en un evaporador giratorio durante 30 minutos y la muestra se secó adicionalmente en el horno a 100 °C. Esta matriz contenía 5% en peso de carvona por gramo de matriz.

5

MUESTRA 12: Se preparó un material de suministro de silicato con una proporción de composición del 10% en moles de agente complejante a 90% en moles de SiO<sub>2</sub> según el procedimiento descrito para material de suministro C a partir de una mezcla de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics) y β-ciclodextrina (Alfa-Aesar) modificado con grupos sililo. Como una relación molar de Si, la mezcla contenía 10% en moles de Si de β-ciclodextrina modificada con sililo y 90% de Si de TEOS. Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como el surfactante y se extrajo del silicato después de que se formó calentando a reflujo en metanol y ácido clorhídrico concentrado durante 48 horas. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 670 m<sup>2</sup>/g, un espaciamiento d de 3,85 Å y un 10% en moles de agente complejante incorporado. El material de suministro se impregnó con D(+)-carvona (Acros Organics, 96%) en una solución de metanol. Para una muestra de 100 mg, se disolvieron 5 mg de carvona en 1,5 mg de metanol y se añadieron al polvo con agitación durante 30 minutos. La muestra se secó luego en un evaporador giratorio durante 30 minutos y la muestra se secó adicionalmente en el horno a 100 °C. Esta matriz contenía 5% en peso de carvona por gramo de matriz.

MUESTRA 13: Se preparó un material de silicato con la fórmula química global SiO<sub>2</sub> según el procedimiento descrito para material de suministro A a partir de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics). Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como el surfactante y se extrajo del silicato una vez que el material se formó calentando a reflujo en metanol y ácido clorhídrico concentrado durante 48 horas. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 1022 m<sup>2</sup>/g, un espaciado d de 4,02 Å y un 0% en moles de agente complejante. El material de suministro se impregnó con timol (Acros Organics, 99%) en una solución de metanol. Para una muestra de 100 mg, se disolvieron 5 mg de timol en 1,5 mg de metanol y se añadieron al polvo con agitación durante 30 minutos. La muestra se secó luego en un evaporador giratorio durante 30 minutos y la muestra se secó adicionalmente en el horno a 100 °C. Esta matriz contenía 5% en peso de timol por gramo de matriz.

35

MUESTRA 14: se preparó un material de suministro de silicato con una proporción de composición de 10% en moles de agente complejante a 90% en moles de  $\text{SiO}_2$  según el procedimiento descrito para material de suministro C a partir de una mezcla de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics) y  $\beta$ -ciclodextrina (Alfa-Aesar). modificado con grupos sililo. Como una relación molar de Si, la mezcla contenía 10% en moles de Si de  $\beta$ -ciclodextrina modificada con sililo y 90% de Si de TEOS. Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como el surfactante y se extrajo del silicato después de que se formó calentando a reflujo en metanol y ácido clorhídrico concentrado durante 48 horas. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 670  $\text{m}^2/\text{g}$ , un espaciado  $d$  de 3,85 Å y un 10% en moles de agente complejante incorporado. El material de suministro se impregnó con timol (Acros Organics, 99%) en una solución de metanol. Para una muestra de 100 mg, se disolvieron 5 mg de timol en 1,5 mg de metanol y se añadieron al polvo con agitación durante 30 minutos. La muestra se secó luego en un evaporador giratorio durante 30 minutos y la muestra se secó adicionalmente en el horno a 100 °C. Esta matriz contenía 5% en peso de timol por gramo de matriz.

MUESTRA 15: se preparó un material de suministro de silicato con la fórmula química global  $\text{SiO}_2$  según el procedimiento descrito para material de suministro A a partir de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics). Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros Organics) como el surfactante y se extrajo del silicato una vez que el material se formó calentando a reflujo en metanol y ácido clorhídrico concentrado durante 48 horas. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 1022  $\text{m}^2/\text{g}$ , un espaciado  $d$  de 4,02 Å y un 0% en moles de agente complejante. El material de suministro se impregnó con hexanal (Acros Organics, 99%) en una solución de hexanos. Se suspendió una muestra de 20 mg de polvo en 1 mL de una solución al 10% p/v de hexanal en hexanos durante la noche. La muestra se dejó secar al aire durante 10 horas hasta que se evaporaron todos los hexanos. Esta matriz contenía 5% en peso de hexanal por gramo de matriz.

MUESTRA 16: Se preparó un material de silicato con una proporción de composición de 2,5% en moles de agente complejante molecular a 97,5% de  $\text{SiO}_2$  según el procedimiento descrito para material de suministro C a partir de una mezcla de tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organics) y  $\beta$ -ciclodextrina (Alfa-Aesar) modificado con grupos sililo. Como una relación molar de Si, la mezcla contenía 2,5% en moles de Si de  $\beta$ -ciclodextrina modificada con sililo y 97,5% de Si de TEOS. Se usó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Acros

Organics) como el surfactante y se extrajo del silicato después de que se formó calentando a reflujo en metanol y ácido clorhídrico concentrado durante 48 horas. El material de suministro resultante tenía un área superficial específica de 988 m<sup>2</sup>/g, un espaciamento  $d$  de 4,07 Å, y un 2,5% en moles de agente complejante incorporado. El material de suministro se impregnó con hexanal (Acros Organics, 99%) en una solución de hexanos. Se suspendió una muestra de 20 mg de polvo en 1 mL de una solución al 10% p/v de hexanal en hexanos durante la noche. La muestra se dejó secar al aire durante 10 horas hasta que se evaporaron todos los hexanos. Esta matriz contenía 5% en peso de hexanal por gramo de matriz.

10

#### Características de la muestra

Las áreas superficiales de las muestras 1-9 y 11-16 anteriores se midieron usando un aparato analizador BET y de fisisorción de nitrógeno comercial. Las muestras se desgasificaron a 120 °C, durante 24 h antes de las medidas de fisisorción. Los espaciamentos  $d$  de las muestras 5-7 se midieron usando una muestra empaquetada en un soporte de muestra de vidrio en un aparato de difracción de rayos X de polvo convencional equipado con una fuente de rayos X de Cu K- $\alpha$ .

El análisis termogravimétrico de las muestras 1-4 se determinó a partir de uno de dos métodos complementarios. En el primer método, el material de suministro se cargó con 1-MCP como se describe, luego ca. 1 g de la matriz se cargó en un recipiente de vidrio. La masa exacta de la matriz se registró con una exactitud de 0,1 mg, y el peso total del recipiente se registró con una exactitud de 0,1 mg. El recipiente se sometió entonces a vacío a 50 °C en un aparato convencional rotovap unido a una bomba de vacío de aceite con una velocidad de rotación de 250 RPM. Se tuvo cuidado de que la muestra no se desalojara en el rotovap. A continuación, la muestra se evacuó durante 30 minutos y la masa del recipiente se volvió a tomar. La diferencia de masa en las dos muestras se atribuye a la pérdida de 1-MCP de la matriz y se normalizó a una masa de 1-MCP por unidad de masa de la matriz. En el segundo método, Se colocó ca. 1 g de matriz cargada con 1-MCP en un vial tarado. Luego se registró la masa total del vial más la muestra. La muestra se colocó durante la noche en un horno a 150 °C y se dejó abierta para expulsar los volátiles adsorbidos. Después de 18 h, la muestra se retiró del horno, se enfrió y se volvió a pesar. La diferencia en la masa de la muestra se atribuye a la pérdida de 1-MCP de la matriz y se normalizó a una masa de 1-MCP por unidad de masa de la matriz.

Los resultados del análisis termogravimétrico se resumen en la tabla 2 a continuación.

TABLA 1

|    |                                                         |                                                    |
|----|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 5  | Condiciones de reacción para sintetizar 1-MCP           |                                                    |
|    | Componente de la mezcla de reacción                     | LDA: 3-cloro-2-metilpropeno = 4:1 (relación molar) |
|    | Temperatura de reacción                                 | Temperatura ambiente (23°C)                        |
| 10 | Tiempo de reacción                                      | 1,5 horas                                          |
|    | Rendimiento (basado en 1 mol de 3-cloro-2-metilpropeno) | 60% (0,6 moles de 1-MCP)                           |

La captación de masa de 1-MCP se determinó para las muestras 5-7 cargando primero 250 mg del material de suministro apropiado en un tubo de plástico sobre un lecho de lana de cuarzo. Se empacó un tapón de lana de cuarzo en la parte superior de la muestra para mantener la muestra en su lugar. El tubo se pesó en una balanza de precisión y se conectó a un aparato de flujo de vapor a través de un tubo. Se hizo fluir una mezcla de nitrógeno y 1-MCP a través del lecho de material de suministro durante 30 minutos, luego se desconectó el tubo del aparato de flujo de vapor y se volvió a pesar. La diferencia de masa se atribuye a la absorción de 1-MCP gaseoso por el material de suministro y representa el contenido de peso de 1-MCP presente en la matriz.

Los resultados del análisis de captación de masa para las muestras 5-7 se resumen en la tabla 3 a continuación.

TABLA 3

Cargas de peso de 1-MCP de las muestras 5-7.

| Material | Muestra | Área superficial       | Espaciado d | % Agente complejante | mol Carga de peso de 1-MCP (mg de 1-MCP/g de matriz) |
|----------|---------|------------------------|-------------|----------------------|------------------------------------------------------|
| Silicato | no      |                        |             |                      |                                                      |
| extraído | 5       | 99 m <sup>2</sup> /g   | 4,08 Å      | -                    | 30                                                   |
| Silicato | 6       | 1022 m <sup>2</sup> /g | 4,02 Å      | -                    | 79                                                   |

extraído

Silicato

|          |   |                        |        |   |    |
|----------|---|------------------------|--------|---|----|
| extraído | 7 | 1022 m <sup>2</sup> /g | 4,07 Å | - | 92 |
|----------|---|------------------------|--------|---|----|

Los métodos de diferencia de masa también se usaron para determinar la carga de peso de diversos ingredientes activos en las muestras 8, 9 y 11-16. La diferencia de masa antes y después de la carga se atribuye a la captación del ingrediente activo por el material de suministro y representa el contenido de peso del ingrediente activo presente en la matriz.

Los resultados del análisis de captación de masa para las muestras 8, 9 y 11-16 se resumen en la tabla 4 a continuación.

TABLA 4

Cargas de peso de las muestras 8, 9, y 11-16.

| Ingrediente activo | Muestra | Área superficial       | Espaciado d | % mol Agente complejante | Carga de peso (mg ingrediente activo/g de matriz) |
|--------------------|---------|------------------------|-------------|--------------------------|---------------------------------------------------|
| Carvacrol          | 8       | 846 m <sup>2</sup> /g  | 4,02 Å      | -                        | 100                                               |
| Aceite de tomillo  | 9       | 846 m <sup>2</sup> /g  | 4,02 Å      | -                        | 100                                               |
| Carvona            | 11      | 1022 m <sup>2</sup> /g | 4,02 Å      | -                        | 50                                                |
| Carvona            | 12      | 670 m <sup>2</sup> /g  | 3,85 Å      | 10,0%                    | 50                                                |
| Timol              | 13      | 1022 m <sup>2</sup> /g | 4,02 Å      | -                        | 50                                                |
| Timol              | 14      | 670 m <sup>2</sup> /g  | 3,85 Å      | 10,0%                    | 50                                                |
| Hexanal            | 15      | 1022 m <sup>2</sup> /g | 4,02 Å      | -                        | 50                                                |
| Hexanal            | 16      | 988 m <sup>2</sup> /g  | 4,07 Å      | 2,5%                     | 50                                                |

10

Pruebas de liberación de muestras – liberación reportada como velocidad

La liberación del ingrediente activo de las muestras 1-4 y 8 y 9 se determinó usando el análisis del espacio de cabeza de los viales sellados que contenían 50 mg de la muestra, tal como se midió con un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama. El ingrediente activo liberado de las muestras 1-4 se midió en base a 1-MCP liberado de la composición. El ingrediente activo liberado de la muestra 8 se midió en base

15

a la liberación de carvacrol de la composición. El ingrediente activo liberado de la muestra 9 se midió en base a la liberación de timol de la composición, ya que el timol es el compuesto de terpeno activo principal en el aceite de tomillo. Los viales tenían 45 mm de alto y 20 mm de ancho con una boca de 15 mm, para un volumen interno total de 8 mL.

5 Para sellar los viales, se enroscó un tapón de rosca con un revestimiento TEFLON™ en el vial y se selló el vial con cera de parafina para evitar fugas. Para eliminar los efectos de la adsorción de equilibrio de los ingredientes activos, los viales se dejaron abiertos para permitir que los ingredientes activos escapen libremente. En el momento apropiado (por ejemplo, sesenta (60) minutos antes del tiempo de muestra), el vial se selló durante 1 hora

10 para permitir que se acumule gas en el espacio superior del vial, y se tomó un volumen (por ejemplo, 200 µL) del espacio de cabeza. De esta forma, se podría medir la velocidad de liberación en un punto de tiempo dado. La temperatura del horno GC se ajustó a 200°C. El área del pico de GC se calibró en comparación con cantidades conocidas de 1-MCP liberado de ETHYLBLOC™. El procedimiento consistió en colocar una cantidad de

15 ETHYLBLOC™ correspondiente al número deseado de moles de 1-MCP en un vial de cromatógrafo sellado, luego inyectar 1 mL de la solución reguladora ETHYLBLOC™ en el vial. El vial se agitó para promover la liberación completa de 1-MCP y una muestra del espacio de cabeza inyectado en el cromatógrafo de gases. Al variar la cantidad de 1-MCP en cada vial, podría determinarse una calibración lineal para el área del pico GC. Para

20 carvacrol y timol, la ubicación de los picos GC se determinó mediante comparación con muestras auténticas en el mismo GC. El área del pico se ajustó al factor de respuesta específico de carvacrol y timol usando un ajuste de número de carbono efectivo (ECN). El factor de respuesta calculado para tanto carvacrol y timol se determinó como 1,12. Durante los experimentos de liberación, las muestras se almacenaron a 25°C a presión atmosférica.

25 Los resultados de la velocidad de liberación durante 72-336 horas (dependiendo de la muestra) para las muestras 1-4 de los experimentos de liberación detallados anteriormente se resumen en las tablas 5-8 a continuación. Los resultados siguientes no se informan acumulativamente y se informan como valores de velocidad en la unidad de µL de 1-MCP/g de matriz/h. Equivalente a la unidad µL de 1-MCP/g de matriz/h es la unidad µL de 1-MCP/g

30 de composición/h. Como apreciaría una persona experta en el arte, los valores de liberación a continuación en µL de 1-MCP/g de matriz/hora se pueden convertir a µg de 1-MCP/g de matriz/hora dividiendo los valores dados a continuación por 0,452, que es el número de µL de 1-MCP en un µg de 1-MCP a 25°C a presión atmosférica.

TABLA 5

| Velocidad de liberación de 1-MCP de la muestra 1 durante 120 horas. |                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                                          | Velocidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu$ L de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                                   | 189,9                                                                 |
| 22                                                                  | 22,1                                                                  |
| 48                                                                  | 4,3                                                                   |
| 72                                                                  | 1,7                                                                   |
| 96                                                                  | 1,2                                                                   |
| 120                                                                 | 0,8                                                                   |

TABLA 6

| Velocidad de liberación de 1-MCP de la muestra 2 durante 120 horas. |                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                                          | Velocidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu$ L de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                                   | 1228,7                                                                |
| 22                                                                  | 3,5                                                                   |
| 48                                                                  | 0,3                                                                   |
| 72                                                                  | 0,0                                                                   |
| 96                                                                  | 0,0                                                                   |
| 120                                                                 | 0,0                                                                   |

TABLA 7

| Liberación de 1-MCP de la muestra 3 durante 336 horas. |                                                                      |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                             | Cantidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu$ L de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                      | 33,3                                                                 |
| 22                                                     | 6,7                                                                  |
| 48                                                     | 3,8                                                                  |
| 72                                                     | 3,6                                                                  |
| 96                                                     | 2,0                                                                  |
| 120                                                    | 1,4                                                                  |
| 168                                                    | 0,6                                                                  |
| 216                                                    | 0,7                                                                  |

|     |     |
|-----|-----|
| 240 | 0,6 |
| 264 | 0,4 |
| 288 | 0,5 |
| 336 | 0,4 |

TABLA 8

Liberación de 1-MCP de la muestra 4 durante 72 horas.

| Tiempo (h) | Cantidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu\text{L}$ de 1-MCP/g de matriz/h) |
|------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 1          | 701,9                                                                      |
| 22         | 0,9                                                                        |
| 48         | 0,2                                                                        |
| 72         | 0,6                                                                        |

Al menos a partir de los resultados presentados anteriormente, se puede concluir que al menos esa modificación del carbono hidrófobo, a través de la oxidación, hidrólisis, acidificación, alcalinización, vaporización u otros métodos, da como resultado una

- 5 modificación de la capacidad de almacenamiento única y la velocidad de liberación del ingrediente activo 1-MCP de un material de carbono. También se pueden emplear condiciones de oxidación química menos agresivas, como con un tiempo de reacción más corto o una menor concentración de ácido.
- 10 Los resultados de liberación durante un período de 240 horas a partir de la muestra 8 y la muestra 9 anterior se resumen en las tablas 9 y 10 a continuación. Estos resultados de liberación pueden usar para aproximar la velocidad de liberación de los ingredientes activos de la muestra 10. Los resultados siguientes no se informan acumulativamente y se informan como valores de velocidad en la unidad de  $\mu\text{L}$  de ingrediente activo/g de matriz/h.
- 15 Equivalente a la unidad  $\mu\text{L}$  de ingrediente activo/g de matriz/h es la unidad  $\mu\text{L}$  de ingrediente activo/g de composición/h. Como apreciará una persona experta en el arte, los valores de liberación a continuación en  $\mu\text{L}$  de ingrediente activo/g de matriz/h se pueden convertir en  $\mu\text{g}$  de ingrediente activo/g de matriz/hora dividiendo los valores dados a continuación por 0,489, que es el factor de conversión para tanto carvacrol como timol a
- 20 25°C a presión atmosférica.

TABLA 5

| Velocidad de liberación de 1-MCP de la muestra 1 durante 120 horas. |                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                                          | Velocidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu\text{L}$ de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                                   | 189,9                                                                       |
| 22                                                                  | 22,1                                                                        |
| 48                                                                  | 4,3                                                                         |
| 72                                                                  | 1,7                                                                         |
| 96                                                                  | 1,2                                                                         |
| 120                                                                 | 0,8                                                                         |

TABLA 6

| Velocidad de liberación de 1-MCP de la muestra 2 durante 120 horas. |                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                                          | Velocidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu\text{L}$ de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                                   | 1228,7                                                                      |
| 22                                                                  | 3,5                                                                         |
| 48                                                                  | 0,3                                                                         |
| 72                                                                  | 0,0                                                                         |
| 96                                                                  | 0,0                                                                         |
| 120                                                                 | 0,0                                                                         |

TABLA 7

| Liberación de 1-MCP de la muestra 3 durante 336 horas. |                                                                            |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                             | Cantidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu\text{L}$ de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                      | 33,3                                                                       |
| 22                                                     | 6,7                                                                        |
| 48                                                     | 3,8                                                                        |
| 72                                                     | 3,6                                                                        |
| 96                                                     | 2,0                                                                        |
| 120                                                    | 1,4                                                                        |
| 168                                                    | 0,6                                                                        |

|     |     |
|-----|-----|
| 216 | 0,7 |
| 240 | 0,6 |
| 264 | 0,4 |
| 288 | 0,5 |
| 336 | 0,4 |

TABLA 8

Liberación de 1-MCP de la muestra 4 durante 72 horas.

| Tiempo (h) | Cantidad de liberación de 1-MCP ( $\mu\text{L}$ de 1-MCP/g de matriz/h) |
|------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1          | 701,9                                                                   |
| 22         | 0,9                                                                     |
| 48         | 0,2                                                                     |
| 72         | 0,6                                                                     |

Otras pruebas de liberación - Liberación reportada en mg/g de matriz

La liberación de 1-MCP de las muestras 5-7 calculada en la unidad de mg de 1-MCP/g de matriz se determinó usando un método de análisis de espacio de cabeza alternativo al método descrito anteriormente, que se utilizó para determinar la velocidad de liberación de 1-MCP (por ejemplo,  $\mu\text{L}$  de ingrediente de 1-MCP/g de matriz/h). Los viales sellados que contienen 50 mg de la muestra, medidos con un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama. Los viales tenían 45 mm de alto y 20 mm de ancho con una boca de 15 mm, para un volumen interno total de 8 mL. Para sellar los viales, se enroscó un tapón de rosca con un revestimiento TEFLON<sup>TM</sup> en el vial y se selló el vial con cera de parafina para evitar fugas. La temperatura del horno GC se ajustó a 200°C. El área del pico de GC se calibró en comparación con cantidades conocidas de 1-MCP liberado de ETHYLBLOC<sup>TM</sup>. El procedimiento consistió en colocar una cantidad de ETHYLBLOC<sup>TM</sup> correspondiente al número deseado de moles de 1-MCP en un vial de cromatógrafo sellado, luego inyectar 1 mL de la solución reguladora ETHYLBLOC<sup>TM</sup> en el vial. Se agitó un vial para promover la liberación completa de 1-MCP y una muestra del espacio de cabeza inyectado en el cromatógrafo de gases. Al variar la cantidad de 1-MCP en cada vial, podría determinarse una calibración lineal para el área del pico GC. Durante los experimentos de liberación, las muestras se almacenaron a 25°C a presión atmosférica.

Los resultados de liberación durante 72-336 horas (dependiendo de la muestra) para las muestras 5-7 de los experimentos de liberación detallados anteriormente se resumen en las tablas 11-13 a continuación. Los resultados a continuación no se reportaron acumulativamente.

5

TABLA 5

| Velocidad de liberación de 1-MCP de la muestra 1 durante 120 horas. |                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                                          | Velocidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu\text{L}$ de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                                   | 189,9                                                                       |
| 22                                                                  | 22,1                                                                        |
| 48                                                                  | 4,3                                                                         |
| 72                                                                  | 1,7                                                                         |
| 96                                                                  | 1,2                                                                         |
| 120                                                                 | 0,8                                                                         |

TABLA 6

| Velocidad de liberación de 1-MCP de la muestra 2 durante 120 horas. |                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                                          | Velocidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu\text{L}$ de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                                   | 1228,7                                                                      |
| 22                                                                  | 3,5                                                                         |
| 48                                                                  | 0,3                                                                         |
| 72                                                                  | 0,0                                                                         |
| 96                                                                  | 0,0                                                                         |
| 120                                                                 | 0,0                                                                         |

TABLA 7

| Liberación de 1-MCP de la muestra 3 durante 336 horas. |                                                                            |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo (h)                                             | Cantidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu\text{L}$ de 1-MCP/g de matriz/h) |
| 1                                                      | 33,3                                                                       |
| 22                                                     | 6,7                                                                        |

|     |     |
|-----|-----|
| 48  | 3,8 |
| 72  | 3,6 |
| 96  | 2,0 |
| 120 | 1,4 |
| 168 | 0,6 |
| 216 | 0,7 |
| 240 | 0,6 |
| 264 | 0,4 |
| 288 | 0,5 |
| 336 | 0,4 |

TABLA 8

Liberación de 1-MCP de la muestra 4 durante 72 horas.

| Tiempo (h) | Cantidad de liberación de 1-MCP<br>( $\mu$ L de 1-MCP/g de matriz/h) |
|------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1          | 701,9                                                                |
| 22         | 0,9                                                                  |
| 48         | 0,2                                                                  |
| 72         | 0,6                                                                  |

- Aunque estos resultados no se reportan acumulativamente, la cantidad acumulativa de ingrediente activo liberado durante el período de prueba puede medirse e informarse como un porcentaje de la cantidad total (por ejemplo, como una masa) de ingrediente activo presente en la muestra inicialmente. Por ejemplo, en base a la carga de peso (por ejemplo, 9,2% en peso), la cantidad total de 1-MCP liberado durante un período de 336 horas y la masa inicial de la muestra analizada, se encontró que la muestra 7 liberaba el 24,5% de su 1-MCP durante el período de prueba de dos (2) semanas.
- 10 En otro experimento, las muestras 11-16 se analizaron para la liberación de ingredientes activos. Específicamente, se analizaron D(+)-carvona (muestras 11 y 12), timol (muestras 13 y 14), hexanal (muestras 15 y 16). Los viales que contenían de 20 a 50 mg de cada muestra se sellaron sin apretar con un tapón de rosca con un revestimiento TEFLON™ para que el aire pudiera entrar y salir. Los viales tenían 45 mm de alto y 20 mm de ancho
- 15 con una boca de 15 mm, para un volumen interno total de 8 mL. Cada muestra se probó muestreando el espacio de cabeza estático en el vial e inyectando en un cromatógrafo de

gases con un detector de ionización de llama. Las áreas de los picos GC se calibraron usando un cálculo de número de carbón efectivo (ECN) relativo a la calibración 1-MCP como se discutió anteriormente. El factor de respuesta calculado para los ingredientes activos para las muestras 11-16 a continuación: carvona 1,23 timol 1,12 y hexanal 1,44.

5

TABLA 14

Liberación de carvona de la muestra 11.

| Tiempo (h) | Liberación (mg de carvona/g de matriz) |
|------------|----------------------------------------|
| 144        | 21,9                                   |
| 480        | 22,2                                   |

TABLA 15

Liberación de carvona de la muestra 12.

| Tiempo (h) | Liberación (mg de carvona/g de matriz) |
|------------|----------------------------------------|
| 144        | 0,0                                    |
| 480        | 18,7                                   |

TABLA 16

Liberación de timol de la muestra 13.

| Tiempo (h) | Liberación (mg de timol/g de matriz) |
|------------|--------------------------------------|
| 144        | 51,4                                 |
| 480        | 4,3                                  |

TABLA 17

Liberación de timol de la muestra 14,

| Tiempo (h) | Liberación (mg de timol/g de matriz) |
|------------|--------------------------------------|
| 144        | 42,6                                 |
| 480        | 1,8                                  |

TABLA 18

Liberación de hexanal de la muestra 15,

| Tiempo (h) | Liberación (mg de hexanal/g de matriz) |
|------------|----------------------------------------|
| 96         | 4,4                                    |

|     |      |
|-----|------|
| 144 | 14,8 |
|-----|------|

TABLA 19

Liberación de hexanal de la muestra 16,

| Tiempo (h) | Liberación (mg de hexanal/g de matriz) |
|------------|----------------------------------------|
| 96         | 10,6                                   |
| 144        | 12,1                                   |

En otro experimento, se estudiaron las ventajas de las interacciones fisicoquímicas proporcionadas por el material de suministro para proporcionar almacenamiento y liberación controlada de los ingredientes activos. En este experimento, se suspendieron

5 120 g de un material de sílice con 811 m<sup>2</sup>/g de superficie en 3 L de agua y se calentó a reflujo durante 72 horas. Durante este tiempo, la acción del agua caliente causó el colapso del área superficial de las paredes de sílice. El material de suministro resultante se cargó con 1-MCP (disponible en forma de ETHYLBLOC™, de FLORALIFE®) en la fase de vapor al ralentizar el flujo de una mezcla de nitrógeno y 1-MCP gaseoso a través de un tubo

10 empacado del polvo durante 30 minutos.

Después de la carga, el material retuvo menos del 1% de 1-MCP. El análisis por GC del espacio de cabeza de las muestras que contenían 50 mg de material no indicó liberación de 1-MCP. Esto confirma las ventajas de las interacciones fisicoquímicas entre el material

15 de suministro de área superficial elevada y porosa y los ingredientes activos que permiten el almacenamiento y la liberación controlada de los ingredientes activos, sin limitarse a ciclopropanos y diversos terpenos y terpenoides.

Aunque las matrices descritas en este documento son apropiadas para tratar una amplia

20 variedad de especies de productos, una ventaja técnica es que las matrices configuradas para liberación controlada son eficaces en productos con altas tasas de respiración (por ejemplo, 20-40 mg de CO<sub>2</sub> mg kg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> o más alto o categorizado en Wilson, L. G., M. D. Boyette, E. A. Estes. 1999. Postharvest handling and cooling of fresh fruit, vegetables, and flowers for small farms. North Carolina Cooperative Extension Service). Las tecnologías de

25 liberación de 1-MCP actualmente disponibles, especialmente aquellas que operan en ausencia de otros tratamientos (por ejemplo, las tecnologías 1-MCP empleadas sin la asistencia del envasado en atmósfera modificada), tienen una eficacia limitada en estas variedades de productos. Los plátanos se trataron con matrices que comprenden 1-MCP

como se describe en este documento. Un ejemplo de resultado de la prueba con plátano se muestra en la figura 7. La figura 7 ilustra un plátano tratado 71 frente a un plátano sin tratar 72. La figura 7 muestra al menos la retención de firmeza en el plátano tratado 71 después de 10 días de tratamiento, frente al plátano no tratado 72 después de 10 días a temperatura ambiente. Después de diez (10) días de tratamiento, los plátanos tratados mostraron una mejor retención de firmeza y color en comparación con los plátanos no tratados.

El brócoli también se trató con composiciones como se describe en este documento que comprenden 1-MCP. Se estudiaron diez (10) cajas de cartón de brócoli, aproximadamente 20.1 lbs (~ 9,1 kg) cada uno. Se colocaron 0,5 g de matriz sellada en una bolsita TYVEK™ en cada una de cinco (5) cajas de cartón tratadas. No se utilizó tratamiento en las cajas de cartón de brócoli no tratadas. Durante el estudio, el brócoli tratado y no tratado se mantuvo lo más cerca posible de 0 °C. Las temperaturas medidas en almacenamiento en frío en los días T = 0, 5, 10 y 15 variaron entre 0°C - 4°C (32 ° F - 39.2 °F). La humedad relativa (RH) fue aproximadamente del 95% durante la duración del estudio. Después de 15 días, el moho de color blanco estaba presente en aproximadamente el 70% del brócoli no tratado, tanto en los tallos como en los flósculos. El moho no estuvo presente en ninguno de los brócolis expuestos a las matrices. Además, se observó que el brócoli tratado con las matrices tenía una reducción del color amarillento y un olor reducido en comparación con el brócoli no tratado.

Las matrices que comprenden 1-MCP como se describe en este documento también se han estudiado en otros productos agrícolas, por ejemplo, melón y aguacates Donnie. En cuanto al estudio del melón, se estudiaron veinticuatro (24) cartones de 30 libras que contenían seis melones honeydew. Se colocaron 0,5 g de matriz sellada en una bolsita TYVEK™ en cada una de las doce (12) cajas de cartón tratadas. No se usó ningún tratamiento en las cajas de melón honeydew sin tratar. El brix estimado de todos los melones en el tamaño de muestra fue 12-14 al momento del empaque. El melón se almacenó durante 28 días a 7,2°C (45°F) y 85% de RH. Los resultados del estudio mostraron que las matrices utilizadas aumentaron la vida útil del melón tratado en al menos un 30% en comparación con el melón no tratado.

Volviendo al estudio del aguacate Donnie, los aguacates Donnie son conocidos como una variedad temprana que madura rápidamente y con frecuencia se descompone en la base

de la oscuridad. En la prueba, se estudiaron seis (6) cajas que contenían diez (10) aguacates Donnie. Los aguacates Donnie tratados y no tratados también fueron tratados con fungicida Scholar antes del envase. Se colocaron 0,5 g de matriz sellada en una bolsita TYVEK™ en cada una de las tres (3) cajas de cartón tratadas. Los resultados del estudio mostraron que las matrices R utilizadas aumentaron la vida útil de almacenamiento de Donnie entre seis (6) y nueve (9) días en comparación con los aguacates no tratados. Estos ejemplos no limitantes de ensayos de productos agrícolas indican que las matrices descritas en este documento son efectivas a temperaturas variables, humedades variables y pueden mejorar la calidad y la vida útil de una plétora de productos agrícolas.

10

En una realización, las composiciones descritas en este documento son eficaces para prolongar la vida útil de las bayas. Las composiciones que comprenden terpenos como se describe en este documento se evaluaron en microbios cultivados a partir de fresas. Las enfermedades cultivadas incluyeron, por ejemplo, Botrytis (moho gris), Leak, Leather Rot y Anthracnose. Estas enfermedades se cultivaron en un solo lote macerando 8 oz. (226,796 gramos) de fresas afectadas y agitándolas en 0,5 L de agua previamente esterilizada durante 3 horas. La suspensión resultante se filtró luego y se colocó en distintas gotas individuales sobre placas de agar previamente preparadas esterilizadas. Las placas de agar eran esféricas con un diámetro de 5,5 cm, proporcionando suficiente espacio para tres puntos de muestra, no contiguos distintos de aproximadamente 0,5 cm de diámetro cada uno.

Diez placas se dividieron en dos grupos de 5. Un grupo de 5 sirvió como placas de control 80 (Figura 8). Para el segundo grupo de 5 sirve como placas activas 90. Para más énfasis, una placa de control 81 y una placa activa 91 del experimento se colocan de lado a lado en la figura 9. Para las placas activas 90 se añadió 100 mg de polvo de la matriz 900 (no etiquetado en cada placa activa), colocado de tal manera que se evite el contacto directo con cualquiera de las colonias de microbios. El progreso del crecimiento de la colonia se siguió a lo largo del tiempo, teniendo en cuenta que en las placas de control 80, se observó crecimiento de colonias de patógenos en 48 horas. Las placas se dejaron a temperatura ambiente y condiciones ambientales durante 27 días para desarrollarse. Los resultados ilustrativos de los datos de este experimento se muestran en la figura 8 y la figura 9.

A partir de al menos los experimentos proporcionados en este documento, se puede determinar al menos que las composiciones descritas en este documento liberan

lentamente ingredientes activos a lo largo del tiempo. Además, la liberación de estos ingredientes activos tiene un impacto estadísticamente relevante en la reducción del crecimiento y desarrollo de múltiples enfermedades nativas que se encuentran en las bayas. El uso de las composiciones descritas en este documento en bayas puede dar como  
5 resultado una mejora estadística en la vida útil de las bayas.

En un experimento, se examinaron los efectos de extensión de la vida útil de las composiciones descritas en este documento sobre las fresas comerciales. Ocho conchas de 16 onzas de fresas se compraron en la madurez comercial. Tal como se recibió, las  
10 fresas estaban maduras/demasiado maduras. Antes de la aplicación de una composición que comprende al menos un ingrediente activo de terpeno, las fresas se agregaron a partir de sus conchas individuales. Todas las bayas "malas" se eliminaron del lote, incluidas las bayas con puntos blandos, el daño físico y las características de Botrytis, putrefacción de la piel y Antracnosis. Menos del 5% de las bayas fueron descartadas. Las bayas fueron  
15 reasignadas aleatoriamente a las ocho conchas de 16-oz (453,592 gramos).

Se selló 1 gramo de material de matriz que comprendía al menos un terpeno en cada una de las cuatro bolsitas de papel TYVEK® (Dupont, 1073B) de 6x6 cm de tamaño. Las cuatro bolsitas se colocaron en el fondo de cada una de las cuatro conchas de fresas tratadas de  
20 modo que cada caja de conchas tratadas contuviera 1 gramo de matriz. El grupo "control" de cuatro conchas de fresas no recibió ningún tratamiento aplicado.

Las bayas se dejaron en condiciones ambientales a temperatura ambiente durante 4 días, en cuyo punto se retiraron de sus conchas y se clasificaron según el desarrollo patogénico  
25 visible. Los signos visibles de infección se indicaron como decoloración visible (Botrytis), puntos blandos (Leak y Antracnosis), el desarrollo de la pulpa marrón (Putrefacción de la piel) y colapso/pérdida del jugo de la baya (Leak). Todas las fresas visiblemente afectadas por patógenos se contaron como "infectadas" mientras que las fresas que no mostraban síntomas visibles se consideraron "no infectadas". Bajo las condiciones de prueba, la  
30 aplicación de la composición que comprende al menos un terpeno evitó que 18% más de fresas desarrollaran síntomas visibles de enfermedades naturales de fresa en comparación con las fresas de muestra de control. No se observó ningún impacto sobre el olor o el sabor en las fresas tratadas, lo que implica que las matrices descritas en este documento pueden emplearse sin introducir efectos organolépticos indeseables.

35

Además, debido a que las fresas del experimento descrito anteriormente se compraron en la madurez comercial, la prueba anterior indica que las matrices descritas en este documento reducen las infecciones reales en las bayas incluso al final de la vida útil de la baya. Debido a que la edad avanzada aumenta la probabilidad de infección patógena, la

5 reducción del margen de infección probablemente se incrementará aún más introduciendo las composiciones descritas en este documento en un punto anterior en el ciclo de vida de la fruta.

Los resultados de la prueba de fresa se resumen en la tabla 20 a continuación.

10

TABLA 20

| Fresas tratadas frente fresas sin tratar después de 96 horas. |                 |                 |
|---------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                                                               | Muestra control | Muestra tratada |
| Número de fresas                                              | 80              | 75              |
| Número infectadas                                             | 72              | 54              |
| Número no infectadas                                          | 8               | 21              |
| Porcentaje infectado                                          | 90%             | 72%             |
| Porcentaje no infectado                                       | 10%             | 28%             |

Varias ventajas surgen del uso de las matrices descritas en este documento en la administración de ingredientes activos. Por ejemplo, el uso de un material de área superficial elevada aumenta la presión de vapor de agentes antimicrobianos de otro modo

15 con alto punto de ebullición (por ejemplo, ingredientes activos no limitados a carvacrol, que tiene un punto de ebullición de 236°C). Adicionalmente, la carga del ingrediente activo en el material de suministro se puede modificar según se desee usando técnicas, tales como, por ejemplo, impregnación con humedad incipiente como se describe en este documento. Además, el área superficial alta del material de suministro puede reducir el volumen físico

20 y el peso de la matriz necesaria para suministrar una concentración efectiva del ingrediente activo. Adicionalmente, las composiciones que comprenden materiales de suministro sólidos en polvo o granulares permiten la mezcla mecánica de matrices que comprenden diferentes ingredientes activos para combinaciones precisas de ingredientes activos. El uso de combinaciones de ingredientes activos puede permitir la capacidad de disminuir la

25 concentración de cualquier activo volátil particular. Además, la administración del ingrediente o ingredientes activos en la fase de vapor usando las composiciones descritas en este documento puede reducir o prevenir la presencia de sabores desagradables y/o

residuos en alimentos o productos, en oposición a inmersiones, aerosoles, recubrimientos, películas, ceras, y otros sistemas de contacto.

Otra ventaja de las composiciones descritas en este documento es que permiten y/o pueden configurarse para la liberación prolongada, lenta o controlada de ingredientes activos en la fase de vapor. Esto es ventajoso porque el contacto directo de ciertos ingredientes activos con el producto, por ejemplo, puede afectar negativamente al sabor, la textura o las cualidades aromáticas del producto. El suministro controlado de un ingrediente activo en fase de vapor puede ayudar a la estabilidad comercial del producto durante y después del tratamiento mientras se extiende la vida útil del producto.

Otra ventaja de las matrices descritas en este documento es que la liberación de un ingrediente activo de la matriz se puede lograr pasivamente, es decir, sin la adición de agentes externos humectantes, hidratantes o químicamente reactivos para afectar la liberación del ingrediente activo del material de suministro. En una realización alternativa, sin embargo, una matriz puede liberar un ingrediente activo tras la exposición a la humedad. Otra ventaja de las matrices descritas en este documento es que habilitan y/o pueden configurarse para la liberación prolongada, acelerada o controlada de ingredientes activos en contraste con las tecnologías actualmente disponibles que no pueden ofrecer liberación gradual, extendida o controlada de ingredientes activos como puede ser proporcionado por las matrices descritas en este documento. Otra ventaja de las matrices descritas en este documento es que la matriz (en forma de polvo, por ejemplo) no necesita estar en contacto directo con el producto para ser efectiva. Por ejemplo, la matriz puede liberar el ingrediente activo en la fase gaseosa o de vapor del material de suministro, donde el producto se expone al ingrediente activo en la fase gaseosa o de vapor, y en el que el material de suministro no entra en contacto con el producto. Además, la matriz no necesita ser pulverizada sobre el producto para ser efectiva. En una realización, una composición que comprende un material de suministro y un ingrediente activo se configura para extender la vida útil del producto sin contacto directo entre la composición y el producto.

Además, el material de suministro de la matriz es reciclable (mientras que los polímeros basados en ciclodextrina (CD) no lo son), lo que significa que la matriz permite volver a cargar y reutilizar. Las ventajas adicionales de la matriz descrita en este documento son que la matriz es capaz de una alta capacidad de carga (por ejemplo, carga de 1 MCP de hasta el 25% en peso de la matriz global) y la matriz es ajustable a través de un rango de

parámetros. Los parámetros sintonizables, que incluyen, pero no se limitan a, tamaño de poro, hidrofobicidad superficial y la densidad superficial de los grupos funcionales, extracción de surfactante, afectan la cinética de liberación de los ingredientes activos almacenados en la matriz. La capacidad de ajustar los parámetros de la matriz permite que la adaptación de la matriz sea apropiada y, posiblemente, incluso optimizada para una amplia gama de aplicaciones, tal como, diferentes tamaños de contenedores o diferentes productos de destino. Esta breve lista de ventajas proporcionada por la matriz descrita en este documento no es exhaustiva.

10 Aunque se han descrito e ilustrado en este documento varias realizaciones de la presente invención, los expertos en el arte fácilmente imaginarán una variedad de otros medios y/o estructuras para realizar las funciones y/u obtener los resultados y/o uno o más de las ventajas descritas en este documento, y cada una de tales variaciones y/o modificaciones se considera dentro del alcance de la presente invención. De manera más general, los expertos en el arte apreciarán fácilmente que todos los parámetros, dimensiones, materiales y configuraciones descritos en este documento pretenden ser de ejemplo y que los parámetros, dimensiones, materiales y configuraciones reales dependerán de la aplicación o aplicaciones específicas, para lo cual se usa/usan las enseñanzas de la presente invención. Los expertos en el arte reconocerán, o serán capaces de determinar usando no más que la experimentación de rutina, muchos equivalentes a las realizaciones específicas de la invención descrita en este documento. Por lo tanto, se debe entender que las realizaciones anteriores se presentan a modo de ejemplo solamente y que, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes, la invención puede ponerse en práctica de otra manera que la específicamente descrita y reivindicada. La presente invención se dirige a cada característica, sistema, artículo, material, kit y/o método individual descritos en este documento. Además, cualquier combinación de dos o más de tales características, sistemas, artículos, materiales, kits y/o métodos, si tales características, sistemas, artículos, materiales, kits y/o métodos no son mutuamente inconsistentes, se incluye dentro del alcance de la presente invención.

30

Los artículos indefinidos "un" y "una", como se usan en este documento en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, a menos que se indique claramente lo contrario, se debe entender que significan "al menos uno".

35 La frase "y/o", como se usa en este documento y en las reivindicaciones, se debe entender

como "cualquiera o ambos" de los elementos unidos, esto es, elementos que están presentes conjuntamente en algunos casos y disyuntivamente presentes en otros casos. Opcionalmente, pueden estar presentes otros elementos distintos de los elementos específicamente identificados por la cláusula "y/o", relacionados o no con los elementos identificados específicamente a menos que se indique claramente lo contrario. De este modo, como un ejemplo no limitante, una referencia a "A y/o B", cuando se usa junto con un lenguaje de final abierto tal como "que comprende" se puede referir, en una realización, a A sin B (que incluye opcionalmente otros elementos que B); en otra realización, a B sin A (que incluye opcionalmente elementos distintos de A); en otra realización más, tanto para A como para B (que incluye opcionalmente otros elementos); etc.

Como se usa en este documento en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se debe entender que "o" tiene el mismo significado que "y/o" como se define anteriormente. Por ejemplo, cuando se separan elementos en una lista, "o" o "y/o" se interpretarán como inclusivos, esto es, la inclusión de al menos uno, pero también más de uno, de un número o lista de elementos, y, opcionalmente, elementos adicionales no listados. Solo los términos claramente indicados, al contrario, tales como "solo uno de" o "exactamente uno de", o, cuando se usa en las reivindicaciones, "que consiste en" se referirán a la inclusión de exactamente un elemento de un número o lista de elementos. En general, el término "o" como se usa en este documento solo se interpretará como que indica alternativas exclusivas (es decir, "uno u otro, pero no ambos") precedido por términos de exclusividad, tal como "cualquiera", "uno de", "solo uno de" o "exactamente uno de" "que consiste esencialmente en", cuando se usa en las reivindicaciones, tendrá su significado ordinario tal como se usa en el campo de la ley de patentes.

Como se usa en este documento en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, la frase "al menos uno", en referencia a una lista de uno o más elementos, se debe entender que significa al menos un elemento seleccionado de uno o más de los elementos en la lista de elementos, pero no necesariamente incluyendo al menos uno de cada elemento específicamente enumerado dentro de la lista de elementos y sin excluir ninguna combinación de elementos en la lista de elementos. Esta definición también permite que los elementos puedan estar presentes opcionalmente distintos de los elementos identificados específicamente dentro de la lista de elementos a los que se refiere la frase "al menos uno", ya sea relacionada o no con los elementos identificados específicamente. De este modo, como ejemplo no limitante, "al menos uno de entre A y B" (o, de forma

equivalente, "al menos uno de A o B" o, equivalentemente "al menos uno de A y/o B") se puede referir, en una realización, a al menos uno, que incluye opcionalmente más de uno, A, sin presencia de B (y que incluye opcionalmente elementos distintos de B); en otra realización, a al menos uno, que incluye opcionalmente más de uno, B, sin presencia de A  
 5 (y que incluye opcionalmente elementos distintos de A); en otra realización más, a al menos uno, que incluye opcionalmente más de uno, A, y al menos uno, que incluye opcionalmente más de uno, B (y que incluye opcionalmente otros elementos); etc.

En las reivindicaciones, así como en la especificación anterior, todas las frases de  
 10 transición tales como "que comprende", "incluyendo", "portar", "tener", "contener", "implicar", "sostener" y similares se debe entender que son para final abierto, esto es, que incluye, pero no se limita a. Solo las frases de transición "que consiste en" y "que consiste esencialmente en" serán frases de transición cerradas o semicerradas, respectivamente, tal como se establece en el Manual de Procedimientos de Examen de Patentes de la  
 15 Oficina de Patentes de los Estados Unidos, Sección 2111.03.

Se hace constar que son relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

20

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:  
un material de suministro seleccionado del grupo que consiste en materiales de  
5 carbono y materiales de silicato; y  
un ingrediente activo volátil o gaseoso útil para aplicaciones en al menos uno de  
entre agricultura, control de plagas, control de olores y conservación de alimentos presente  
en la composición en al menos un 0,01% en peso respecto al peso total de la composición,  
en la que la composición está configurada para controlar la liberación del ingrediente activo  
10 volátil o gaseoso.
2. Una composición que comprende:  
un material de suministro seleccionado del grupo que consiste en materiales de  
carbono y materiales de silicato; y  
15 un ciclopropeno presente en la composición en al menos 0,05% en peso respecto  
al peso total de la composición.
3. Una composición que comprende:  
un material de suministro de silicato; y  
20 un ciclopropeno presente en la composición en al menos 0,01% en peso respecto  
al peso total de la composición.
4. Una composición que comprende:  
un material de suministro seleccionado del grupo que consiste en materiales de  
25 carbono y materiales de silicato; y  
un ciclopropeno, en el que la composición está configurada para controlar la  
liberación del ciclopropeno.
5. Una composición, que comprende:  
30 un material de silicato que comprende un área superficial mayor que  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ; y  
al menos un ingrediente activo seleccionado del grupo que consiste en aceites  
esenciales, terpenos, terpenoides, carvona, timol, hexanal, carvacrol, aceite de orégano y  
aceite de tomillo.
- 35 6. La composición de la reivindicación 5, en la que el material de silicato es un material

de suministro.

7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente un aglutinante, aceite, hidrogel o polímero.

5

8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente un material higroscópico.

9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende  
10 adicionalmente un material diluyente.

10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro es poroso.

15 11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un silicato nanoporoso, microporoso, macroporoso o mesoporoso, un material de silicato no poroso, un material de silicato, un carbono nanoporoso, microporoso, macroporoso o mesoporoso, un híbrido organosilicato, o combinaciones de los mismos.

20

12. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material silíceo templado.

13. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el  
25 material de silicato está en al menos una forma de entre polvo, pella, gránulo, a nanoescala y mesoporosa.

14. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de silicato comprende un silicato comercial.

30

15. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de silicato se selecciona del grupo que consiste en: i) gel de silicato libre de cristal precipitado, ii) silicato amorfo, pirogénico (libre de cristal), y iii) silicato amorfo mesoestructurado.

35

16. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material sólido.
17. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el  
5 material de suministro comprende un sólido amorfo, un sólido vítreo, un material cerámico o un sólido no cristalino.
18. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material basado en carbono.
- 10 19. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende carbono activado o carbón activado.
20. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el  
15 material de carbono comprende un material de carbono monolítico, un material de carbono extruido o peletizado, un material de carbono activado por vapor, un material de carbono oxidado, un material de carbono tratado con calor, un material de carbono tratado con ácido, un material de carbono tratado con una base, ceniza, carbonilla, biocarbón, hollín o una combinación de los mismos.
- 20 21. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende una composición elemental indistinguible de la de arena.
22. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el  
25 material de carbono está en al menos una forma de entre polvo, pella, gránulo, película y extruido.
23. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de carbono comprende un carbono comercial.
- 30 24. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de carbono es un carbono extruido con un diámetro de pella de 0,1 – 4,5 mm.
25. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el  
35 material de suministro comprende un material de área superficial elevada.

26. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende al menos uno de entre un material de carbono mesoporoso, un material de carbono nanoporoso y material de carbono microporoso, el material de carbono modificado con al menos uno de entre un oxidante, un reactivo hidrolizante, calor, un ácido y una base.
27. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material de carbono modificado.
28. La composición de la reivindicación 18, en la que el material de carbono se ha modificado con agua.
29. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de carbono se ha modificado con al menos uno de entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido hipoclorítico y una base conjugada de esos ácidos.
30. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de carbono se ha modificado con al menos uno de gas ozono, peróxido de hidrógeno, organoperóxidos y gas oxígeno.
31. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de carbono se ha modificado con ácido nítrico en una concentración de 0,01 - 99%.
32. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro tiene un área superficial entre 1 y 3000 m<sup>2</sup>/g, o entre 1 y 2500 m<sup>2</sup>/g, o entre 100 y 1500 m<sup>2</sup>/g, o entre 500 y 1500 m<sup>2</sup>/g, o entre 1000 y 1500 m<sup>2</sup>/g o entre 50 y 2000 m<sup>2</sup>/g.
33. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material de área superficial elevada que comprende un área superficial química total, interna y externa, mayor que 1 m<sup>2</sup>/g, o mayor que 10 m<sup>2</sup>/g, o mayor que 90 m<sup>2</sup>/g, o mayor que 500 m<sup>2</sup>/g, o mayor que 1000 m<sup>2</sup>/g.

34. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material poroso que tiene un volumen de poro entre 0,1 cm<sup>3</sup>/g y 10 cm<sup>3</sup>/g, o entre 0,1 cm<sup>3</sup>/g y 5 cm<sup>3</sup>/g, o entre 0,5 cm<sup>3</sup>/g y 2 cm<sup>3</sup>/g, o entre 0,5 cm<sup>3</sup>/g y 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o entre 0,5 cm<sup>3</sup>/g y 10 cm<sup>3</sup>/g, o entre 0,5 cm<sup>3</sup>/g y 5 cm<sup>3</sup>/g, o entre 0,5 cm<sup>3</sup>/g y 1,5 cm<sup>3</sup>/g, o entre 1 cm<sup>3</sup>/g y 1,5 cm<sup>3</sup>/g.
35. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material poroso que tiene un espaciamiento d de 3,0 Å a 4,5 Å.
36. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material poroso que tiene un volumen vacío interno mayor que 0,1 cm<sup>3</sup>/g, o mayor que 1 cm<sup>3</sup>/g, o mayor que 1,5 cm<sup>3</sup>/g.
37. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material de carbono que tiene una o más de las siguientes propiedades: una densidad en el intervalo de 0,2-3 g/cm<sup>3</sup>; un volumen de poro en el intervalo de 0,1 – 1,5 cm<sup>3</sup>/g; un área superficial en el intervalo de 500-4000 m<sup>2</sup>/g; contenido de humedad en el intervalo de 0-30%.
38. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material de silicato, y en la que el material de silicato comprende una o más de las siguientes propiedades: tamaño de partícula de 5 nm a 5 mm, un volumen de poro de 0,5-5 cm<sup>3</sup>/g, un área superficial de 0,01-2000 m<sup>2</sup>/g.
39. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que: el material de suministro comprende un material de silicato, y en la que el material de silicato comprende una o más de las siguientes propiedades: un tamaño de poro de 60 Å, un diámetro promedio de partícula de 63-200 µm, un volumen de poro de 0,7-0,85 cm<sup>3</sup>/g, y un área superficial de 480 m<sup>2</sup>/g.
40. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro es un polímero, material inorgánico, material orgánico, o un híbrido de los mismos.

41. La composición de la reivindicación 14, en la que el polímero, material inorgánico, material orgánico o híbrido de los mismos comprende 0-99,99% en peso de la composición.
- 5 42. La composición de la reivindicación 1, en la que el material de suministro comprende 0 – 99,99% en peso de la composición.
43. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero, material inorgánico, material orgánico o híbrido de los mismos comprende 50-  
10 100% en moles del material de suministro.
44. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material inerte.
- 15 45. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que:  
el material inerte se selecciona del grupo que consiste en un polisiloxano, un polialquilsiloxano, un polialquilenosiloxano y un polioxoalquileo, y  
en la que el material inerte comprende opcionalmente además un surfactante.
- 20 46. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material inerte comprende un silicato poroso o un silicato de otro tipo de área superficial elevada; y opcionalmente un surfactante.
47. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el  
25 material inerte comprende un óxido de metal refractario templado, poroso o de área superficial elevada de otro tipo; y opcionalmente un surfactante.
48. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material inerte comprende un material orgánico templado, poroso o de área superficial  
30 elevada de otro tipo.
49. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material inerte comprende carbono activado nanoporoso, microporoso o mesoporoso; y opcionalmente un surfactante.

50. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un silicato de material mesoporoso preparado usando tetraetoxisilano (TEOS).
- 5 51. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende tetradecakis-2,6-O-alilcicloheptaamilosa.
52. La composición de la reivindicación 7, en la que la proporción de TEOS respecto a tetradecakis-2,6-O-alilcicloheptaamilosa en relaciones molares de Si se selecciona entre  
10 1:0, 0,9:0,1, 0,75:0,25, 0,50:0,50, y 0,25:0,75.
53. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material reciclable.
- 15 54. Una composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, preparada mediante un proceso que comprende las etapas de modificar al menos uno de entre la hidrofobicidad, hidrofiliidad, potencial químico, potencial zeta, acidez, basicidad, funcionalización de superficie y densidad superficial de grupo funcional de un material de carbono; e impregnación del material de carbono modificado con al menos un ingrediente  
20 activo.
55. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente al menos un agente complejante u, opcionalmente al menos una funcionalidad modificadora de la adsorción.
- 25 56. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente complejante está impregnado con el ingrediente activo.
57. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el  
30 agente complejante está incrustado en el material de suministro.
58. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un agente complejante inmovilizado sobre al menos una de las superficies interna y externa del material de suministro.

59. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos un poro del material de suministro comprende un agente complejante.
60. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un agente complejante en una concentración de 0-50% en moles del material de suministro.
61. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente complejante comprende  $\beta$ -ciclodextrina.
62. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente complejante comprende  $\beta$ -ciclodextrina en una concentración de 1-20% en moles del material de suministro.
63. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente complejante comprende  $\beta$ -ciclodextrina sustituida.
64. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la  $\beta$ -ciclodextrina sustituida comprende una de entre la  $\beta$ -ciclodextrina modificada con sililo y la  $\beta$ -ciclodextrina modificada con alilo.
65. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente complejante comprende  $\beta$ -ciclodextrina sustituida en una concentración de 0-20% en moles del material de suministro.
66. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente complejante comprende una  $\beta$ -ciclodextrina no sustituida en una concentración de 1-20% en moles del material de suministro.
67. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente complejante comprende al menos una de entre  $\beta$ -ciclodextrina no sustituida,  $\beta$ -ciclodextrina modificada con sililo,  $\beta$ -ciclodextrina modificada con alilo,  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\gamma$ -ciclodextrina, y funcionalidades de trimetilsililo.
68. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el

agente complejante se selecciona del grupo que consiste en una ciclodextrina, una ciclodextrina sustituida, una ciclodextrina modificada, un éter corona, un éter corona sustituido, un éter corona modificado, un calixareno, un calixareno sustituido, un calixareno modificado y combinaciones de los mismos.

5

69. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente complejante se selecciona del grupo que consiste en:  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina,  $\gamma$ -ciclodextrina, mono-, oligo- o polícarbohidratos, porfirinas, fosfacenos, ciclodextrinas, ciclodextrinas sustituidas o modificadas, éteres corona, éteres corona sustituidos o modificados, calixarenos y calixarenos sustituidos o modificados, y combinaciones de los mismos.

70. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente al menos uno de entre un agente complejante y una funcionalidad modificadora de la adsorción.

71. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la funcionalidad modificadora de la adsorción es una funcionalidad trimetilsililo.

72. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la funcionalidad modificadora de la adsorción es uno de los grupos hidrófobos o alifáticos instalados en al menos una de entre una superficie interna y externa del material de suministro.

73. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso total de la composición es el peso total del material de suministro y el ingrediente activo.

74. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso total de la composición es el peso total del material de suministro y el ciclopropano.

30

75. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro comprende un material de carbono que tiene un contenido de humedad en el intervalo de 0 a 2%, o en el intervalo de 2 a 5%, o en el intervalo de 5 a 15%, o en el intervalo de 15 a 25%, o en el intervalo de 25 a 50%, o en el intervalo de 50 a 100%.

35

76. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro no comprende un agente complejante.
- 5 77. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro es un material de carbono que comprende un 75-100% de carbono.
78. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro es un material de carbono que tiene una densidad en el intervalo de
- 10 0,1 a 0,3 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 0,3 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 0,6 a 1,0 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 1 a 3 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 0,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 0,05 a 0,15 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 0,15 a 0,3 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 0,3 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 1 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, o en el intervalo de 0,5 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>.
- 15 79. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición está configurada para liberar el ciclopropeno o el ingrediente activo a temperaturas entre 0°C y 20°, o entre 0°C y temperatura ambiente, o entre 0°C y 40°C.
80. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el
- 20 material de suministro comprende una pluralidad de poros.
81. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la pluralidad de poros almacena el ingrediente activo o el ciclopropeno.
- 25 82. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de suministro está configurado para liberar el ciclopropeno o el ingrediente activo sin la adición de un agente externo humectante o hidratante.
83. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el
- 30 material de suministro comprende además un agente complejante en una concentración de 0-50% en moles del material de suministro, y un material inerte en una concentración de 50-100% en moles del material de suministro.
84. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la
- 35 composición comprende al menos un ingrediente activo volátil o gaseoso.

85. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el al menos un ingrediente activo se selecciona de entre un inhibidor de etileno, un promotor de etileno, un regulador de crecimiento vegetal, un aceite esencial, un terpeno, un terpenoide, un fenol, un inhibidor de la fosfolipasa-D, un antimicrobiano, un antifúngico y antiséptico, un antioxidante y combinaciones de los mismos.

86. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el al menos un ingrediente activo tiene propiedades antibacterianas, antimicrobianas, antifúngicas, antialgas o antivirales.

87. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ingrediente activo está presente en la composición en hasta un 30% en peso respecto al peso total de la composición.

15

88. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ingrediente activo volátil o gaseoso es un ciclopropeno.

89. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ciclopropeno es 1-metilciclopropeno (1-MCP).

90. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el al menos un ingrediente activo comprende uno o más de entre un terpeno y un terpenoide.

91. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el al menos un ingrediente activo comprende al menos uno de entre un monoterpeno, un diterpeno, un oligoterpeno, un terpeno acíclico, un terpeno cíclico, un politerpeno, un terpeno alifático, un terpeno aromático y combinaciones de los mismos.

92. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el al menos un ingrediente activo se selecciona del grupo que consiste en carvacrol, timol, carvona, aceite de orégano, aceite de eneldo, aceite de tomillo, aceite de neem, ciclopropeno, terpenos, terpenoides, 1-metilciclopropeno (1-MCP), eugenol, limoneno, aceite de clavo de olor, aceite de limoncillo, hexanal y combinaciones de los mismos.

35

93. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el al menos un ingrediente activo es un aceite esencial.

94. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el  
5 aceite esencial comprende un extracto de aceite esencial o un extracto botánico.

95. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el al menos un ingrediente activo se selecciona del grupo que consiste en aceite de orégano, aceite de tomillo, hexanal, carvacrol, eugenol, limoneno, aceite de clavo de olor, aceite de  
10 limoncillo, timol, y combinaciones de los mismos.

96. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ingrediente activo se libera de la composición en la fase de vapor o gas.

15 97. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes incorporada en una estructura o factor de forma.

98. La composición de la reivindicación 97, en la que la estructura o el factor de forma comprende uno o más de una bolsita, un inserto, un gel, un recubrimiento, un polvo, una  
20 pella, una película, una lámina o escama, o está embalado en una cápsula, vaina, compartimento, un recipiente, un material no tejido, un material tejido, un material de punto, una pintura, un revestimiento, un papel, un cartón, un derivado de papel, una tela, una fibra, una película, un paño, una madera, una arcilla, una pulpa o un plástico.

25 99. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes incorporada en una estructura o factor de forma que comprende una medición de la porosidad de Gurley Hill de 45-60 s/100 cm<sup>2</sup>-in.

100. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la  
30 composición está sellada dentro de la estructura o factor de forma.

101. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ingrediente activo puede liberarse de la composición y la estructura sin el uso de un disolvente.

102. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición está contenida en un envase herméticamente sellado o impermeable a los gases.
- 5 103. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición se incorpora en uno de entre un sistema de refrigeración, un compartimento frío y un sistema de filtración de refrigeración.
104. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, configurada  
10 para liberar el ingrediente activo sin adición de agentes externos humectantes, hidratantes o químicamente reactivos.
105. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, configurada para liberar el ingrediente activo sin usar un disolvente.
- 15 106. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la liberación del ingrediente activo de la composición tiene lugar en función de la temperatura.
107. Una composición, que comprende:  
20 un material de suministro poroso; y  
un ciclopropeno presente en el material de suministro poroso en al menos un 0,01% en peso con respecto al peso total de la composición.
108. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que carece de  
25 contacto directo entre la composición y la sustancia perecedera.
109. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la sustancia perecedera comprende el producto.
- 30 110. Un método para la liberación controlada de un ciclopropeno, que comprende:  
exponer el producto a una composición o matriz que comprende un material de suministro cargado con el ciclopropeno asociado con un material de suministro, en el que el material de suministro se selecciona del grupo que consiste en un material a base de carbono y un material de silicato, y  
35 en el que la composición comprende entre 0,01 - 30% en peso de ciclopropeno

respecto al peso total de la composición.

111. Un método para la liberación controlada de un ingrediente activo que comprende exponer la composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes a una  
5 condición de no equilibrio.

112. Un método que comprende exponer la composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes al producto.

10 113. Un método que comprende exponer la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores a alimentos u opcionalmente a una sustancia comestible perecedera.

114. Un método para la aplicación de un ingrediente activo volátil o gaseoso al producto,  
15 comprendiendo el método exponer el producto a la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

115. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende exponer el producto a la composición en un espacio de tratamiento a través de una  
20 estructura o factor de forma.

116. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la estructura o el factor de forma es una bolsita, un inserto, una pintura, un gel, un recubrimiento, un polvo, una pella, una película, una lámina o escama, o está embalado en una cápsula,  
25 vaina o compartimento que contiene la composición.

117. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la exposición al producto se produce a temperaturas en cualquier punto entre -2°C-30°C.

30 118. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la aplicación del ingrediente activo volátil o gaseoso se efectúa sin adición de agentes externos humectantes, hidratantes o químicamente reactivos.

119. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la aplicación  
35 del ingrediente activo volátil o gaseoso se efectúa sin el uso de un disolvente.

120. Un método de preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:

5 modificar al menos uno de entre la hidrofobicidad, hidrofilidad, potencial químico, potencial zeta, acidez, basicidad, funcionalización de superficie y densidad superficial de grupo funcional de un material de carbono para hacer un material de suministro; y asociar el al menos un ingrediente activo con el material de suministro.

121. El método de preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende: incrustar un agente complejante en un material poroso para producir un material de suministro que comprende un agente complejante inmovilizado en una superficie interna o externa del material de suministro.

122. El método de preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende incrustar un agente complejante en el material de suministro mediante al menos uno de entre síntesis *de novo*, injerto e intercalación en o sobre un material de suministro.

123. El método de preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de suministro es un material poroso, y el agente complejante está incrustado en un poro del material de suministro.

124. El método de preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende asociar el material de suministro con un ingrediente activo para formar la composición antes de sellar la composición en una estructura o factor de forma.

125. El método de preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la asociación del material de suministro con el ingrediente activo se lleva a cabo cargando el ingrediente activo en el material de suministro.

126. El método de preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende cargar el material de suministro con el ingrediente activo haciendo uno o más del grupo de: poner en contacto directamente el material de suministro con un ingrediente activo líquido puro; poner en contacto directamente el material de

suministro con una solución que comprende el ingrediente activo; poner en contacto directamente con el material de suministro con un ingrediente activo en forma de gas; poner en contacto directamente el material de suministro con una mezcla de gases que comprende el ingrediente activo, usando la impregnación de humedad incipiente.

5

127. Un método para la liberación de un ciclopropano de un material de suministro poroso cargado con el ciclopropano, comprendiendo el método:

liberar el ciclopropano sin la adición de agentes externos humectantes o hidratantes.

10

128. Un método para la liberación de un ciclopropano de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el método:

liberar el ciclopropano sin la adición de agentes externos humectantes o hidratantes.

15

129. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que adicionalmente comprende:

retirar la composición de un envase herméticamente sellado o de un contenedor impermeable al gas.

20

130. Un método para ser aplicado en la producción de un ciclopropano, comprendiendo el método:

retirar una estructura de un contenedor herméticamente sellado o impermeable al gas, en la que el ciclopropano está incorporado en la estructura;

25

colocar la estructura cerca del producto.

131. Un método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la liberación del ciclopropano o ingrediente activo de la composición o del material de suministro ocurre a temperaturas entre 0°C y 20°C, o entre 0°C y temperatura ambiente, o entre 0°C y 40°C.

30

132. Un método para acelerar la liberación de un ciclopropano de una composición que comprende el ciclopropano, comprendiendo el método las etapas de:

liberar el ciclopropano de la composición sin la adición de agentes externos humectantes o hidratantes; y

35

humedeciendo la composición que comprende el ciclopropeno con agua.

133. La composición o el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el peso total de la composición es el peso total del material de suministro y del  
5 ciclopropeno.

134. La composición o el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el peso total de la composición es el peso total del material de suministro y del  
10 ingrediente activo.

135. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición está configurada para liberar el ciclopropeno.

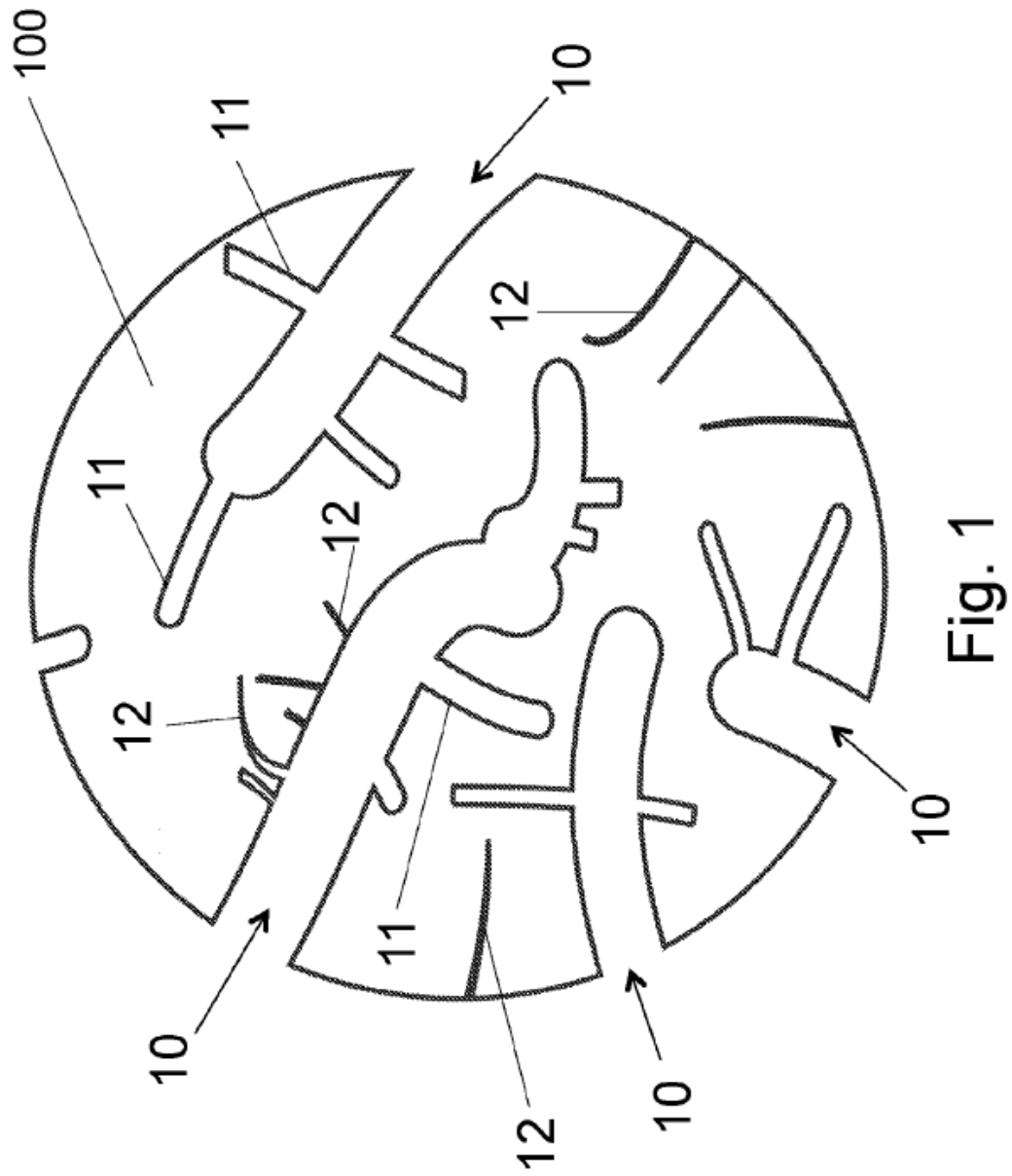
136. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la  
15 composición está configurada para la liberación controlada del ciclopropeno.

137. Una composición, que comprende:  
un adsorbedor de 1-metilciclopropeno; y  
1-metilciclopropeno,  
20 en la que la composición está configurada para la liberación controlada del 1-metilciclopropeno.

138. Una composición, que comprende:  
un adsorbedor de 1-metilciclopropeno; y  
25 1-metilciclopropeno,  
en la que la composición es capaz de liberar el 1-metilciclopropeno sin la adición de un agente externo humectante o hidratante.

139. Un dispositivo para la inhibición del etileno que comprende:  
30 un material de suministro de carbono cargado con un ciclopropeno, en el que el material de suministro de carbono cargado con el ciclopropeno está incorporado en una estructura,  
en el que el material de suministro de carbono es capaz de liberar el ciclopropeno sin la adición de agentes externos humectantes o hidratantes.

35



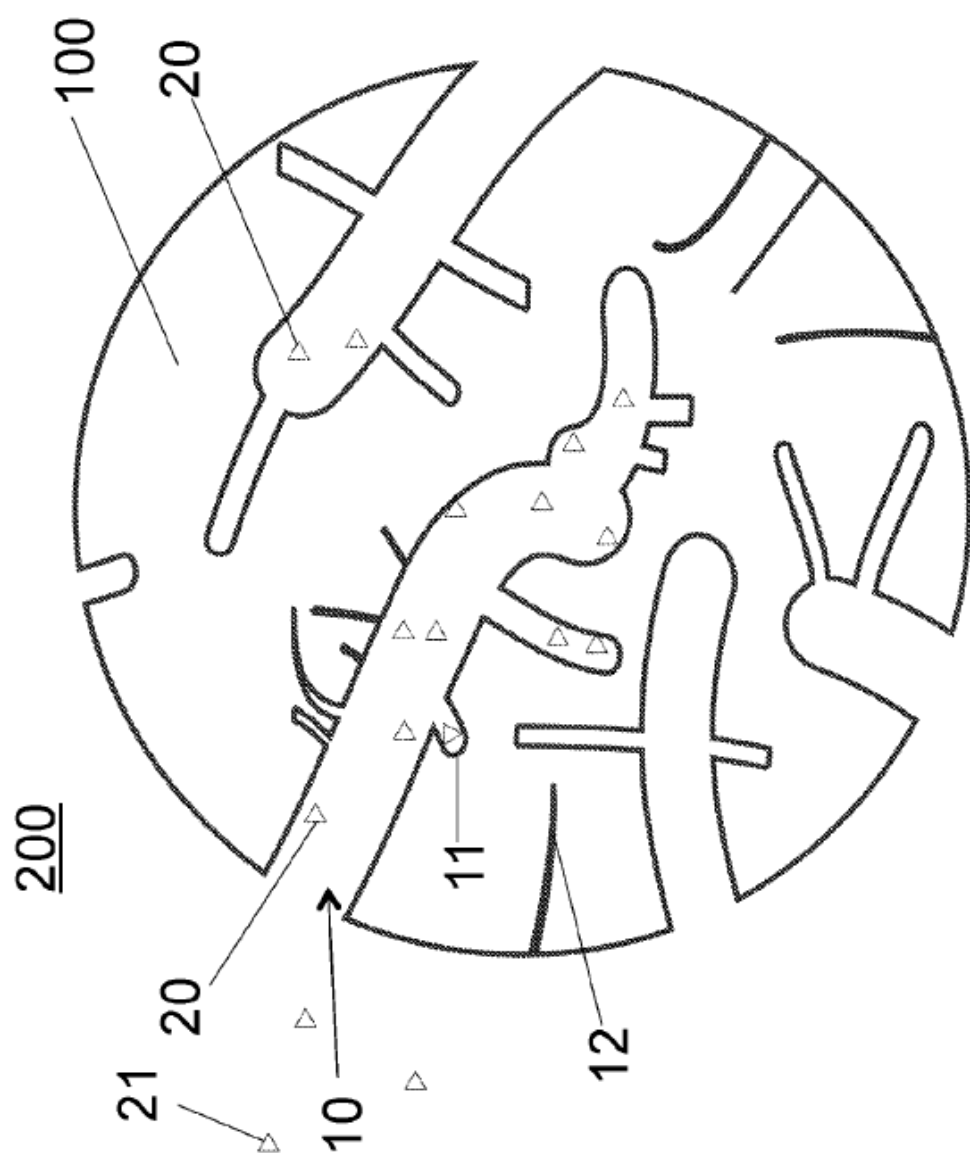


Fig. 2

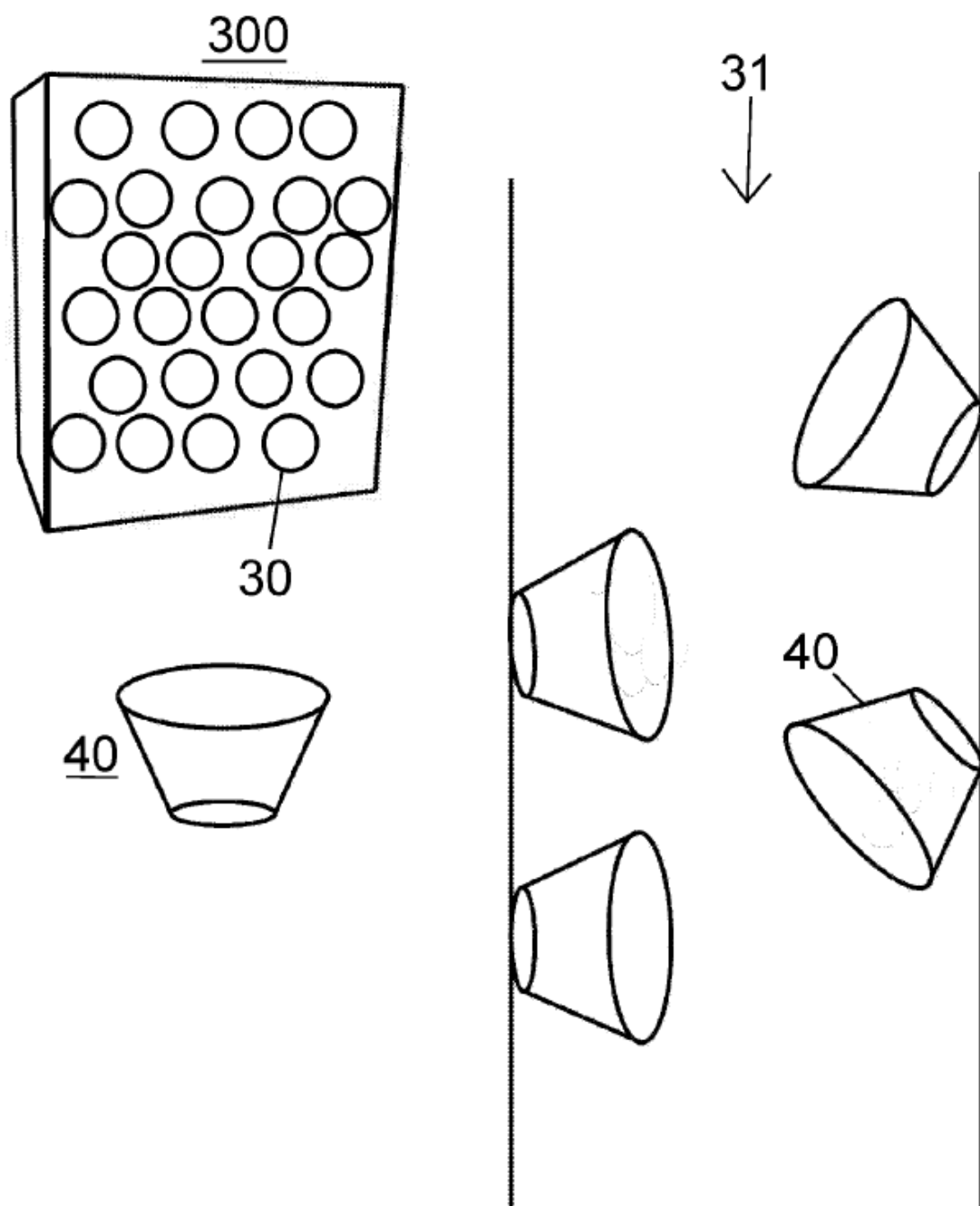


Fig. 3

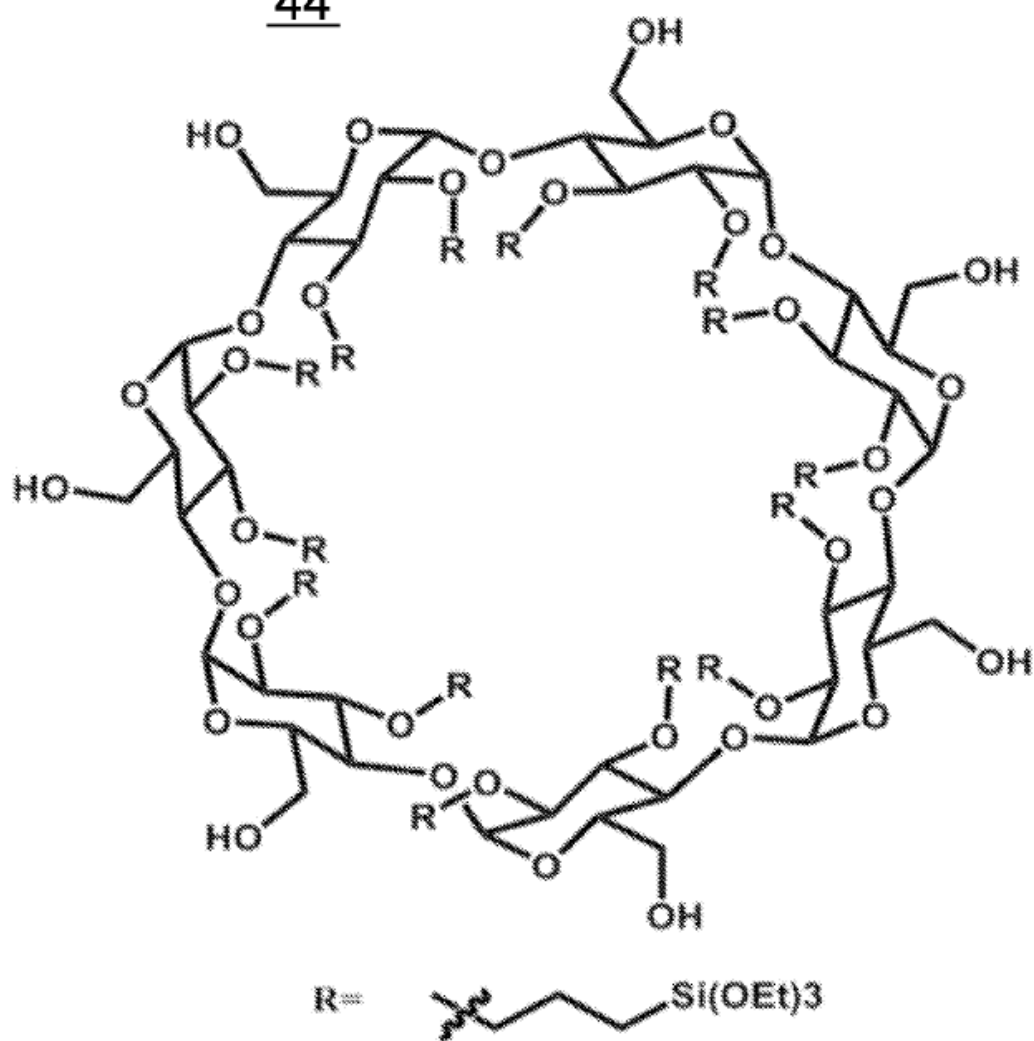
44

Fig. 4

45

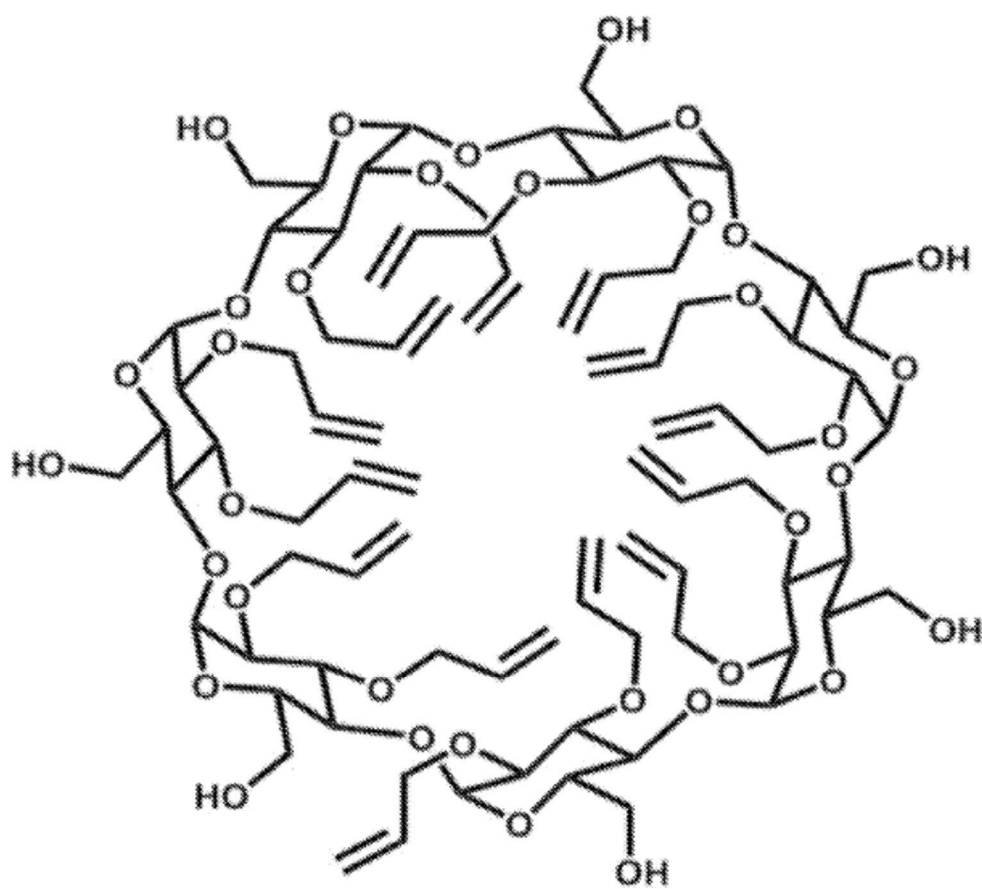


Fig. 5

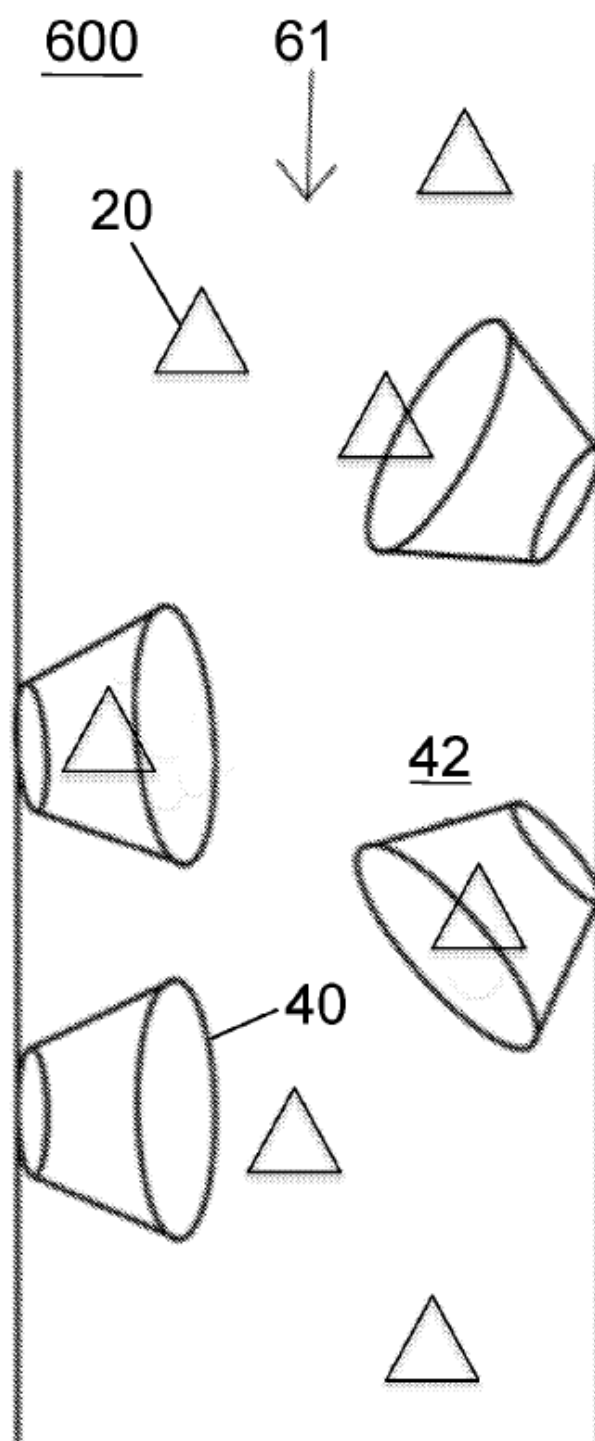


Fig. 6

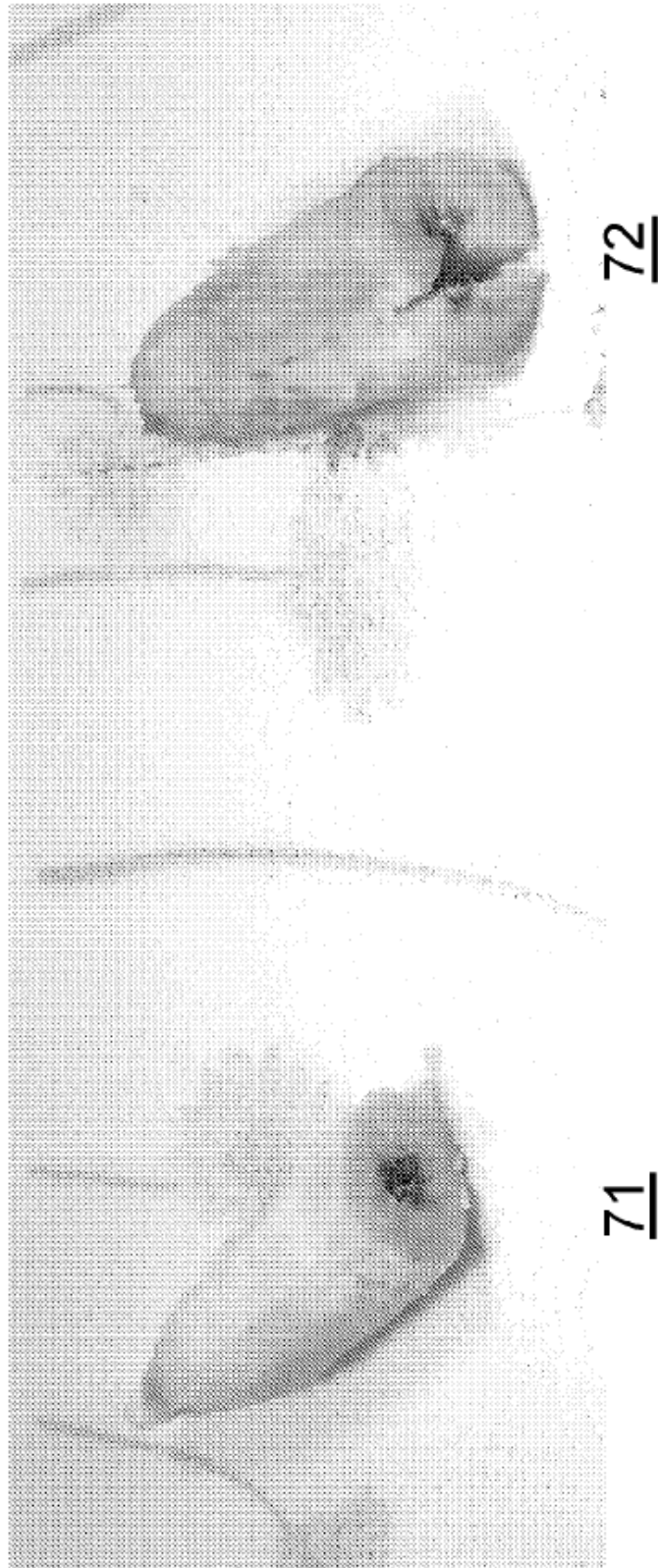


Fig. 7

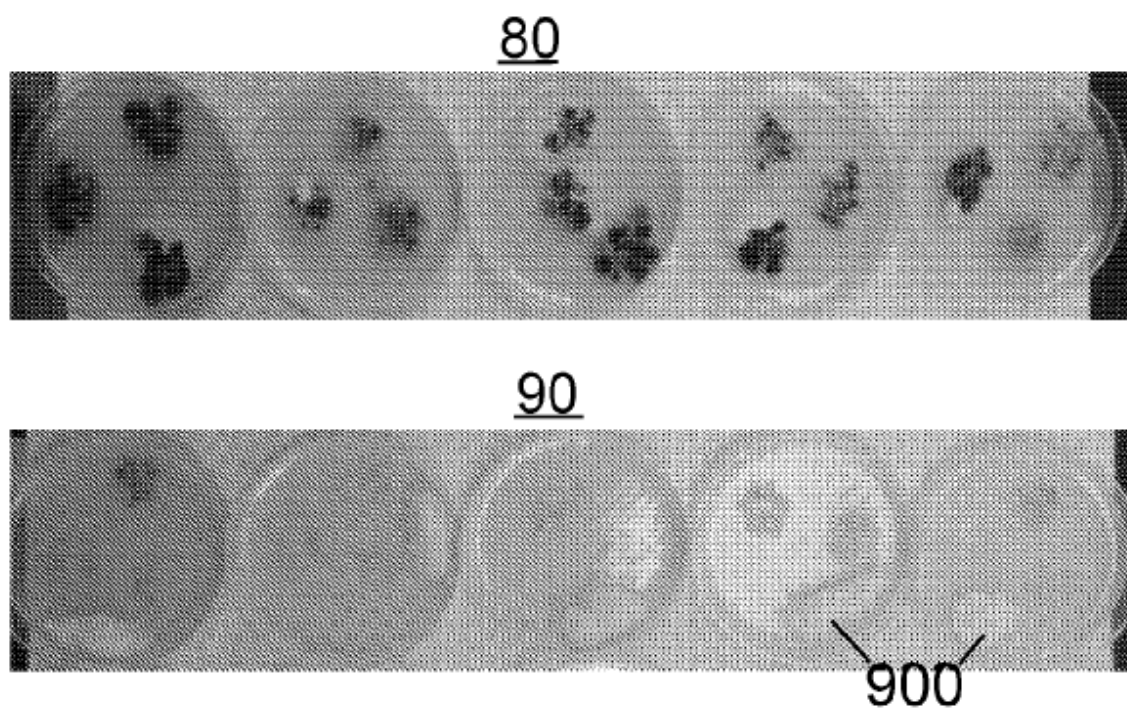


Fig. 8

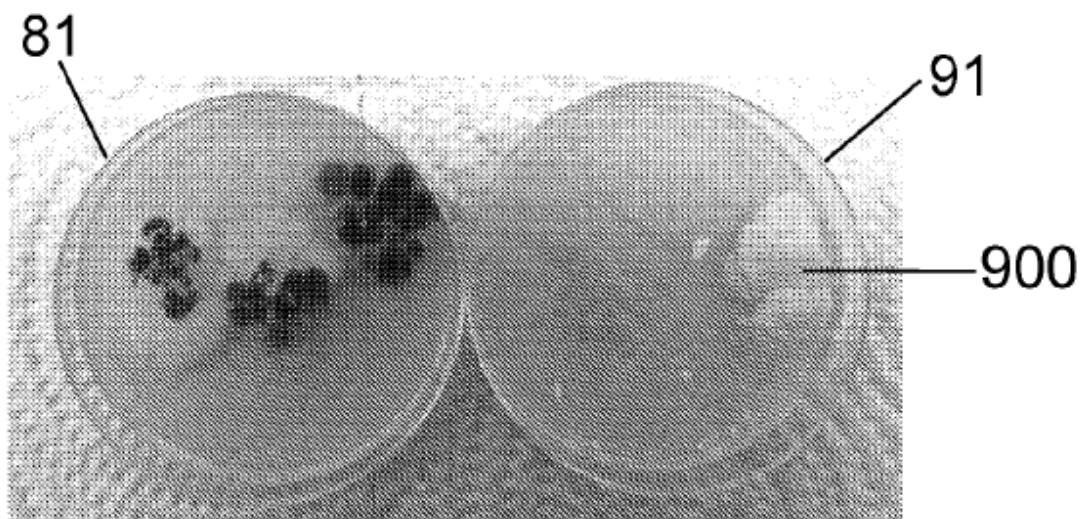


Fig. 9